

Synthese und Charakterisierung
von Nanopartikeln:
Anisotrope Edelmetall-Nanopartikel
und Zinkoxid-Nanopartikel

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

vorgelegt von

M. Sc. Sabrina Daumann

geboren in Borken (Westf.)

Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen

Institut für Anorganische Chemie

2016

Meinem Ehemann und meiner Familie,

ohne die ich dies nicht geschafft hätte

Autorin	Sabrina Daumann, geb. Berger geboren am 23.11.1988 in Borken (Westf.)
Angefertigt an	Universität Duisburg-Essen Fakultät Chemie Institut für Anorganische Chemie Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Eppe
Bearbeitungszeit	Oktober 2013 – Oktober 2016
Gutachter	Prof. Dr. Matthias Eppe Prof. Dr. Christian Mayer
Prüfungsvorsitzender	Prof. Dr. Eckhard Spohr
Tag der Disputation	22. Dezember 2016

*„Persönlichkeiten werden nicht durch schöne Reden geformt, sondern
durch Arbeit und eigene Leistung.“*

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	5
2.1	Kolloidchemie	5
2.1.1	Kolloide und Nanopartikel.....	5
2.1.2	Stabilität von Kolloiden	8
2.2	Edelmetall-Nanopartikel.....	13
2.2.1	Gold-Nanopartikel.....	13
2.2.2	Silber-Nanopartikel	14
2.2.3	Darstellung von anisotropen Nanopartikeln	15
2.2.4	Legierte Gold/Silber-Nanopartikel.....	17
2.2.5	Optische Eigenschaften von Edelmetall-Nanopartikeln.....	19
2.3	Zinkoxid-Nanopartikel	21
2.3.1	Elektrische und optische Eigenschaften	23
3	Material und Methoden.....	27
3.1	Spektroskopische Methoden.....	27
3.1.1	UV/Vis-Spektroskopie.....	27
3.1.2	Atomabsorptionsspektroskopie.....	29
3.1.3	Infrarot-Spektroskopie	30
3.1.4	Fluoreszenzspektroskopie	32
3.1.5	Photolumineszenz-Spektroskopie.....	34
3.1.6	Photoelektronen-Spektroskopie mit UV-Licht.....	35
3.2	Mikroskopische Methoden	37
3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie	37
3.2.2	Transmissionselektronenmikroskopie	38
3.2.3	Konfokalmikroskopie	40
3.3	Weitere Methoden	42

3.3.1	Dynamische Lichtstreuung und Zetapotential	42
3.3.2	Elementaranalyse	44
3.3.3	Gefriertrocknung	45
3.3.4	Röntgenpulverdiffraktometrie	45
3.3.5	Thermogravimetrische Analyse	48
4	Experimenteller Teil	49
4.1	Darstellung der Edelmetall-Nanopartikel	49
4.1.1	Darstellung der Tetrachlorogoldsäure	49
4.1.2	Darstellung von Cetyltrimethylammoniumnitrat	49
4.1.3	Darstellung von elongierten Edelmetall-Nanopartikeln mittels heterogener Nukleation	50
4.1.4	Darstellung von elongierten Edelmetall-Nanopartikeln mittels homogener Nukleation	53
4.2	Zinkoxid-Nanopartikel	55
4.2.1	Darstellung der Zinkoxid-Nanopartikeln in Dispersion	55
4.2.2	Protokoll zur Prozessierung von ZnO-Schichten	55
5	Ergebnisse und Diskussion	57
5.1	Anisotrope Edelmetall-Nanopartikel	57
5.1.1	Analyse des Cetyltrimethylammoniumnitrat	59
5.1.2	Elongierte Edelmetall-Nanopartikel mittels heterogener Nukleation	63
5.1.3	Elongierte Edelmetall-Nanopartikel mittels homogener Nukleation	97
5.1.4	Vergleich und Diskussion der unterschiedlichen Synthesemethoden	122
5.2	Zinkoxid-Nanopartikel	135
5.2.1	Zinkoxid-Nanopartikel in Dispersion	135
5.2.2	Schichteigenschaften der ZnO-Nanopartikel	152
5.2.3	Optische und elektronische Eigenschaften	158
5.2.4	Weiterführende Ergebnisse	166
6	Zusammenfassung	169
7	Summary	173

8	Literaturverzeichnis	177
9	Anhang	183
9.1	Abkürzungsverzeichnis	183
9.2	Übersicht über Chemikalien und Laborgeräte	185
9.3	Publikationsliste	187
9.4	Eidesstattliche Erklärung	189
9.5	Lebenslauf	191
9.6	Danksagung	193

1 Einführung

Die Nanotechnologie hat in den vergangenen Jahrzehnten an Bedeutung zugenommen und ist mittlerweile Bestandteil des alltäglichen Lebens. Jedoch reicht die Anwendung der Nanopartikel länger zurück als sie bekannt sind. So wurden bereits zur Höhlenmalerei Ruß-Nanopartikel eingesetzt, und in der Spätantike wurde Glas in rot-violetten Tönen mit frisch gefälltem Goldsol eingefärbt.^[1-2] Dabei stecken hinter der Nanotechnologie kleinste Teilchen. Ein Nanometer entspricht 10^{-9} m. Nanopartikel werden meist als Teilchen definiert, die eine Abmessung in mindestens einer Raumrichtung kleiner 100 nm aufweisen. Jedoch sind vor allem die größenabhängigen Eigenschaften in der Nanotechnologie bedeutend. Ein Beispiel dieser größenabhängigen Eigenschaften ist die Änderung der Farbe aufgrund der Größe des Materials. So ist Gold normalerweise ein gelb-schimmerndes Material, während es bei einer Größe unterhalb von 100 nm einen roten bis violetten Farbton aufweist. So kann das chemische und physikalische Verhalten von Partikeln im Mikrometer- sowie Nanometer-Bereich vollkommen anders sein als das Verhalten des Volumenmaterials. Eine weitere größenabhängige Eigenschaft in der Nanotechnologie stellt das Oberfläche zu Volumen-Verhältnis dar. Nanostrukturen und Nanomaterialien besitzen eine hohe Anzahl an Oberflächenatomen im Vergleich zu den Volumenatomen. Die Anzahl an Oberflächenatomen nimmt dabei im Verhältnis zur Anzahl der Volumenatome mit abnehmender Größe zu, während die Oberflächenenergie mit steigender Gesamtoberfläche des Materials ebenfalls zunimmt. Allerdings können größenabhängige Eigenschaften auch unterhalb der 1 nm bzw. oberhalb der 100 nm auftreten, sodass eine strikt größenabhängige Definition nicht immer zutreffend ist.^[1, 3-4]

Die elektronische Struktur von Nanopartikeln befindet sich zwischen den diskreten Energieniveaus von Atomen und den kontinuierlichen Energiebändern vom Volumen-Material. Die Größenabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften der Partikel wird als Größenquantisierungseffekt (engl. *quantum size effect*) bezeichnet. Ein Größenquantisierungseffekt tritt auf, wenn die *de Broglie*-Wellenlänge der Valenzelektronen die gleiche Größenordnung besitzt wie das Nanopartikel. Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung haben die Nanopartikel im Bereich der optischen sowie elektronischen Eigenschaften zu Untersuchungen des Verhaltens von Strukturen nahe der molekularen Dimension geführt. Nanopartikel liegen in einem Größenbereich zwischen Atomen und kleinen Molekülen und damit zwischen dem

mikroskopischen und dem makroskopischen System. So besitzen Nanomaterialien einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt ebenso wie die oben bereits erwähnten unterschiedlichen optischen Eigenschaften vom Volumenmaterial.^[4-5]

Nanopartikel sind aus dem alltäglichen Leben mittlerweile nicht mehr wegzudenken. Sie werden in Lacken und Farben eingesetzt, in der Informationstechnik, in Kunst- sowie Klebstoffen, in Solarzellen, zur Reinigung von Wasser und Luft von Schadstoffen und in der chemischen Industrie. Auch in der Medizin sind die Nanopartikel nicht mehr wegzudenken. Dabei kommen völlig unterschiedliche Materialien zum Einsatz. In Solarzellen beispielsweise wird Titandioxid als Halbleiter verwendet. Kohlenstoff-Nanopartikel werden sowohl in Kunst- wie auch in Klebstoffen verwendet. Dabei dient sogenannter Industrieruß in Kunststoffen als Farbgeber und UV-Schutz, während Kohlenstoff-Nanoröhrchen in Klebstoffen die elektrischen, wärmeleitfähigen und mechanischen Eigenschaften verbessern. In Bildschirmen und LEDs werden heute schon Quantenpunkte (QD, engl. *quantum dots*) eingesetzt, und Gold-Partikel werden beispielsweise in der Wasser- und Luftaufbereitung genutzt, um Quecksilber und weitere Schadstoffe zu entfernen.^[6-7]

Im Hinblick auf die in dieser Arbeit hergestellten, anisotropen Gold/Silber-Nanopartikel, sollen die Anwendungen der beiden Materialien nochmals genauer betrachtet werden. Silber und Gold sind antibakteriell, fungizid und elektrisch leitend.^[6]

Gold-Nanopartikel finden mittlerweile in vielen Bereichen Anwendung. So werden sie in der Katalyse eingesetzt, in der Schwermetallanalytik sowie in der Biosensorik. Hier kommen mittlerweile häufig nicht-sphärische Gold-Nanopartikel zum Einsatz. Gold-Nanopartikel werden auch im biomedizinischen Bereich und in der Theranostik eingesetzt. Dabei hängt viel von der Oberflächenfunktionalisierung der Partikel ab. Die unterschiedlichen Anwendungen umfassen beispielsweise den Wirkstoff- sowie Gentransport, den Einsatz als Kontrastmittel zur Krebszellenerkennung sowie in der photothermalen Krebstherapie. Dabei werden häufig keine sphärischen Nanopartikel, sondern gezielt anisotrope Nanopartikel wie Stäbchen oder hohle Strukturen eingesetzt. Nanostäbchen zeigen zwei Plasmonenresonanz-Absorptionen, wohingegen sphärische Gold-Nanopartikel lediglich eine Plasmonenresonanz-Absorption zeigt. Die zweite Plasmonenresonanz-Absorption von Gold-Nanostäbchen kann dabei bis in den Nah-Infraroten Bereich verschoben sein und ist abhängig vom Aspektverhältnis des Stäbchens. In diesem Bereich zeigt

Körpergewebe kaum Absorption, weshalb solche Nanostäbchen als Kontrastmittel in der Diagnostik oder in der photothermalen Krebstherapie eingesetzt werden.^[5-6, 8]

Silber-Nanopartikel werden bereits seit Jahrzehnten in kommerziell erhältlichen Produkten verwendet. Aufgrund der bekannten bakteriziden Wirkung von Silber wird nanopartikuläres Silber unter anderem zur Aufreinigung von Trinkwasser in Wasserfiltern eingesetzt oder im medizinischen Bereich, z.B. in Wundauflagen. Bereits vor über 120 Jahren fanden Silber-Nanopartikel Anwendung in dem Mittel „Collargol“. „Collargol“ ist eine Dispersion aus Silber-Nanopartikeln, die zur äußeren Desinfektion von Wunden sowie zur inneren Desinfektion des Körpers genutzt werden sollte. Auch in Waschmaschinen finden Silber-Nanopartikel bereits Einsatz aufgrund ihrer antibakteriellen Wirkung.^[9-12]

Das Ziel der Herstellung der anisotropen Gold/Silber-Nanopartikeln in dieser Arbeit soll es sein, dass reproduzierbare Synthesen realisiert werden und der Einfluss verschiedener Parameter auf die Synthese untersucht wird. Es werden zwei nasschemische Methoden zur Herstellung von elongierten Gold/Silber-Nanopartikeln gewählt. Zum einen ist dies die weit verbreitete Keim-Wachstums-Methode oder heterogene Nukleation. Zum anderen ist dies die weniger genutzte Eintopf-Synthese oder homogene Nukleation. Neben dem Vergleich der beiden Synthesemethoden soll unter anderem der Einfluss der Reaktionstemperatur untersucht werden. Hier ist die *Krafft*-Temperatur des Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) entscheidend, welche mit 26 °C in der Literatur angegeben ist.^[13-14] Es soll untersucht werden, ob unterhalb dieser Temperatur ebenfalls elongierte Nanopartikel gebildet werden. Zudem soll das Bromid-Anion des Tensids ausgetauscht werden. So soll gezeigt werden, ob das Bromid für die Bildung der Partikel erforderlich ist. Auch soll der Einfluss des milden Reduktionsmittels untersucht werden. So werden sowohl Natriumascorbat als auch Ascorbinsäure als Reduktionsmittel untersucht. Dabei stellt Ascorbinsäure das gängige Reduktionsmittel für die Synthese von Gold-Nanostäbchen dar.^[15-17] Als letztes wird jeweils der Einfluss der eingesetzten Silber-Menge in der Reaktion untersucht. Dabei wird auch eine Synthese ohne Silber durchgeführt. Synthesen ohne Silber-Zusatz zeigen eine geringe Ausbeute an Stäbchen, während Synthesen mit Silber-Zusatz Ausbeuten an Stäbchen von >90 % zeigen.^[15-16] Die beiden Synthesemethoden sowie die jeweiligen Einflüsse auf die erhaltenen Nanopartikel werden zum Schluss verglichen und diskutiert.

Als zweites Thema wurde die Herstellung von kristallinen ZnO-Nanopartikeln mit einer Größe <5 nm für die Anwendung als Hilfsschicht in Quantenpunkt-

Leuchtelementen (QD-LED, engl. *quantum dot light emitting device*) bearbeitet. Zinkoxid hat ein hohes Potential für die Anwendung in Solarzellen, Sensoren, Bildschirmen, piezoelektrischen Geräten, Leuchtelementen und vielem mehr. Anwendung findet Zinkoxid beispielsweise bereits als UV-Filter in Sonnencremes und Textilien.^[6, 18] Die Zinkoxid-Nanopartikel, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt werden, sollen als anorganische Hilfsschicht in QD-LEDs getestet werden. Quantenpunkte werden bereits seit einiger Zeit als dünne Filme in optoelektronische Geräte eingebaut, darunter LEDs, Solarzellen, Photodioden sowie Feldeffekttransistoren.^[19] Es gibt bereits viele Veröffentlichungen, wo ZnO-Nanopartikel als Hilfsschicht in QD-LEDs verarbeitet werden.^[19-23] So konnte bereits eine hohe Effizienz für QD-LEDs mit ZnO-Hilfsschicht nachgewiesen werden. Die externen Quanteneffizienzen der QD-LEDs lagen bei 18 %^[20] bzw. 20,5 %.^[23] Zu Beginn der Forschung an QD-LEDs lag die externe Quanteneffizienz gerade einmal bei 0,01 %.^[19] Zudem konnte eine maximale Helligkeit der QD-LEDs mit ZnO von bis zu 218.800 cd m⁻² nachgewiesen werden.^[21]

Das Ziel der Herstellung der kleinen ZnO-Nanopartikel ist es, eine reproduzierbare Synthese herzustellen, die zu kleinen Nanopartikeln mit einem Durchmesser <5 nm führt. Die Synthese soll dabei möglichst wasserfrei gehalten werden, um eine Beschädigung der Bauelemente zu verhindern. Die Partikel sollen monodispers und kristallin sein, zudem sollen sie in organischen Lösungsmitteln wie Ethanol redispergierbar sein und eine stabile Dispersion bilden, die gelagert werden kann. Im Anschluss soll mit den ZnO-Nanopartikeln eine homogene Schicht auf einem Substrat erzeugt werden, was eine geeignete Konzentration der Dispersion voraussetzt. Zudem werden die Schleuderparameter untersucht, um eine gleichmäßige, geschlossene Schicht mit einer definierten Schichtdicke auf einer Oberfläche zu erzeugen. Zum Schluss werden die optischen und elektronischen Eigenschaften der ZnO-Nanopartikel untersucht. Aus diesen Ergebnissen kann im Anschluss ein Bänderdiagramm der Nanopartikel erstellt werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Kolloidchemie

2.1.1 Kolloide und Nanopartikel

Dispersionen von fein verteilten Teilchen in einem weiteren Stoff werden als Kolloid bzw. kolloidales System bezeichnet. Je nach Definition besitzen die suspendierten Teilchen einen Durchmesser von 1 nm bis 1000 nm,^[24] 1 nm bis 500 nm^[25] oder 1 nm bis 100 nm.^[26] Das Medium, in welchem die Partikel vorliegen, wird als Dispersionsmittel, die Partikel selbst als dispergierter Stoff oder disperse Phase bezeichnet. Sowohl das Dispersionsmittel als auch die disperse Phase können in den drei Aggregatzuständen auftreten. Die Kombinationen der Aggregatzustände von Kolloiden werden in Tabelle 1 vorgestellt und anhand von Beispielen erläutert.^[25-27]

Tabelle 2.1 Einteilung kolloidaler Systeme.^[24, 26-27]

Dispersionsmedium	Dispergierte Phase	Bezeichnung	Beispiel
Fest	Gasförmig	fester Schaum	Bimsstein, Styropor
	Flüssig	feste Emulsion	Wasser in Fetten, Opal, Milchquarz
	Fest	feste Dispersion	Verbundwerkstoffe, Goldrubinglas
Flüssig	Fest	Dispersion/ Suspension	Kolloidales Silber
	Flüssig	Emulsion	Milch
	Gasförmig	Schaum	Seifenschaum
Gasförmig	Fest	Aerosol	Rauch
	Flüssig	Aerosol	Nebel, Haarspray

Der Begriff „Kolloid“ wurde 1861 von *Thomas Graham* (1805 - 1869) definiert als die Eigenschaft von Makromolekülen bzw. Stoffen, nicht durch eine Pergamentmembran diffundieren zu können. Das Wort „Kolloid“ stammt aus dem Griechischen von „κolla“, welches Leim bedeutet. Kolloidale Systeme zeigen die *Brown'sche*

Molekularbewegung. Diese Molekularbewegung wird auch als *random walk* bezeichnet und beschreibt eine ungeordnete Wärmebewegung von mikroskopischen Teilchen in Dispersionen. Entdeckt wurde diese Molekularbewegung bereits 1827 vom englischen Botaniker *Robert Brown*. Die ungeordnete Bewegung kommt durch die Selbstdiffusion der Teilchen zustande, wobei die Teilchen durch mikroskopische Dichteschwankungen und durch Kollisionen mit anderen Molekülen wie Lösungsmittelmolekülen des umgebenden Mediums eine zufällige Bewegung erfahren.^[24-25, 28-29]

Kolloidale Systeme wurden von *H. Staudinger* nach der Bindungsart zwischen den Teilchen eingeteilt in Dispersionskolloide, Molekülkolloide sowie Assoziationskolloide. Bei Dispersionskolloiden handelt es sich um thermodynamisch instabile Systeme, sodass diese Kolloide ohne Stabilisierung zur Auflösung oder Agglomeration neigen. Die Teilchen, die in dem System verteilt vorliegen, verhalten sich lyophob. Der kolloidale Zustand kann u.a. durch Zerkleinerung der Stoffe in einem Medium erreicht werden, wodurch die Teilchen unterschiedliche Größen besitzen und polydispers vorliegen. Molekülkolloide stellen im Gegensatz zu den Dispersionskolloiden thermodynamisch stabile Systeme dar. Die Kolloide in diesem System sind lyophil und setzen sich aus Makromolekülen zusammen, die aus 10^3 bis 10^9 kovalent verknüpften Atomen bestehen. Diese Makromoleküle können beispielsweise aus Polysacchariden oder Heteropolysäuren bestehen. Die kolloidalen Dimensionen werden erreicht, wenn ein lineares Polymer geknäuelte vorliegt. Die Partikelgröße wird durch die erwähnte Verknäuelung sowie die Länge des Polymers (Polymerisationsgrad) beeinflusst. So können auch diese Kolloide als polydisperses System vorliegen. Die Assoziationskolloide, die auch als Mizellkolloide bezeichnet werden, sind ebenso wie die Molekülkolloide thermodynamisch stabile und lyophile Systeme. Es bilden sich ab einer bestimmten Konzentration Mizellen mit kolloidalen Dimensionen durch spontane und reversible Zusammenlagerung (Assoziation) von Tensideinzelmolekülen.^[24-25]

Die Grundlagen der Kolloidchemie können auf Nanopartikel übertragen werden. Der Begriff „Nanopartikel“ kommt vom griechischen Wort *nanos* und bedeutet Zwerg. Nanopartikel besitzen Größenordnungen im Übergangsbereich von Atomen oder Molekülen zu makroskopischen Festkörpern ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Die physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden sich dabei von den makroskopischen Festkörpern. Die Größe von Nanopartikeln ist nicht genau definiert, häufig wird als Merkmal eine Größe von 1 nm bis 100 nm in mindestens einer Raumdimension angegeben. Die ISO-Norm „ISO/TS 80004-2:2015(en)“ definiert ein Nanoobjekt als

Teilchen, dessen ein, zwei oder drei äußere Abmessungen im Bereich zwischen 1 nm und 100 nm liegen. Dabei wird ein Nanopartikel als Teilchen mit drei äußeren Abmessungen zwischen 1 nm und 100 nm beschrieben, eine Nanofaser als Teilchen mit zwei äußeren Abmessungen und ein Nanoplättchen als Teilchen mit einer äußeren Abmessung im genannten Größenbereich.^[1, 3-4, 30]

Nanopartikel können im Allgemeinen über zwei unterschiedliche Methoden hergestellt werden. Zum einen ist dies die *top-down*-, zum anderen die *bottom-up*-Synthese. Bei der *top-down*-Methode werden große Objekte zerkleinert. Dies kann beispielsweise durch Laserablation^[31] oder mechanische Mahltechniken^[32] erfolgen. Bei der *bottom-up*-Methode werden die Nanopartikel aus Atomen aufgebaut. Diese Methode benötigt eine Reaktion, die ein Vorläufermolekül, einen sog. *Precursor*, zu einem Festkörper führt. Dabei ist es wichtig, dass die Reaktion auf der Nanometer-Skala gestoppt wird. Dies ist möglich durch sterische, elektrostatische oder elektrosterische Stabilisierung.^[1, 24, 30]

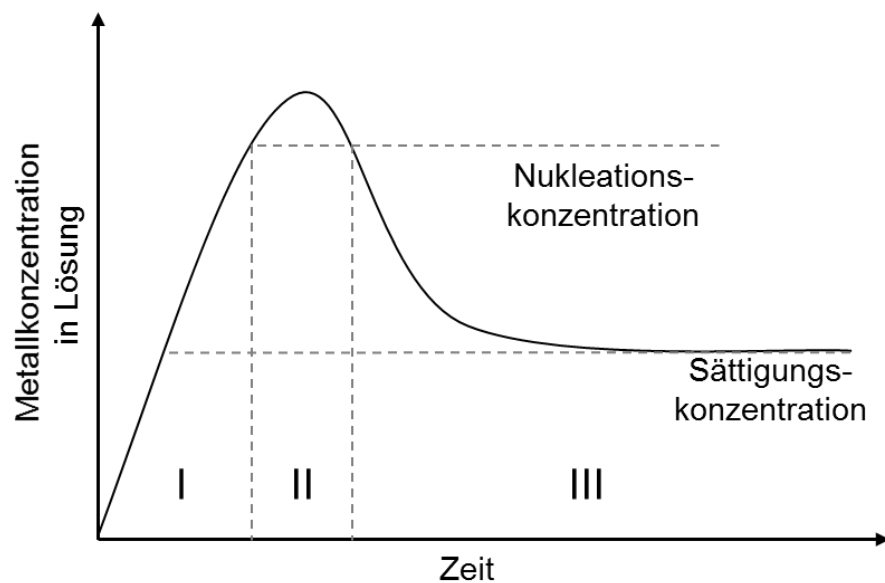


Abbildung 2.1 Mechanismus der Kristallisation nach *LaMer*, in Anlehnung an ^[33]. Phase I: Vorstufe, Phase II: Nukleation, Phase III: Wachstum.

LaMer hat bereits 1950 einen Mechanismus der Kristallisation postuliert.^[33] Er beschreibt die Entstehung von monodispersen Schwefel-Partikeln aus einem Gemisch aus Ethanol und Wasser. Der Mechanismus kann in drei Stufen eingeteilt werden. In der Vorstufe gehen die Reaktanden in Lösung, in der die Metallionen reduziert werden. Aus diesen Metallatomen bilden sich daraufhin Cluster, die noch ungeordnet sind. Es wird eine Sättigungskonzentration durch die Reduktion der Metallionen erreicht. In der nächsten Phase erfolgt das Erreichen der kritischen Nukleationskonzentration, die einer Übersättigung der Lösung entspricht. Es setzt

spontane Nukleation ein. Es werden innerhalb kurzer Zeit Nukleationskeime gebildet, die eine kritische Größe überschreiten. Die Konzentration an Metallionen sinkt hierdurch unter die kritische Nukleationskonzentration, sodass die dritte Phase, der Wachstumsprozess, beginnt. Die Nukleationskeime wachsen durch Verbrauch der Metallatome. Die Nanopartikel erhalten eine monodisperse Verteilung, wenn die Nukleation und das Wachstum in unterschiedlichen Phasen ablaufen. Die Nukleationsrate findet schnell statt, während der Wachstumsprozess langsam ist.^[33-34]

Nanopartikel weisen im Vergleich zu makroskopischen Festkörpern, die aus dem gleichen Material bestehen, deutliche physikalische und chemische Unterschiede auf. Dieses liegt vor allem an der großen spezifischen Oberfläche. Als spezifische Oberfläche wird dabei das Verhältnis von Oberfläche A zu Volumen V einer Kugel betrachtet^[35]

$$A = 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$$

woraus eine Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit vom reziproken Radius r^{-1} folgt:

$$\frac{A}{V} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3} = \frac{3}{r}$$

Je kleiner also das Nanopartikel wird, desto größer wird die spezifische Oberfläche. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche besitzen Nanopartikel eine erhöhte chemische Reaktivität und weisen beispielsweise eine andere Farbe in Dispersion auf als der Festkörper. Als Beispiel kann hier Gold angeführt werden, welches als Nanopartikel bereits in der Antike zum Färben von Gläsern benutzt worden ist. Nanopartikel aus Gold haben eine rote Farbe, während der Feststoff goldfarben erscheint.^[1-2, 25, 30, 36]

2.1.2 Stabilität von Kolloiden

Die spezifische Oberfläche ist bei kolloidalen Teilchen groß im Vergleich zu größeren Teilchen. Aus diesem Grund besitzen kolloidale Teilchen eine geringe thermodynamische Stabilität und neigen zu Agglomeration. Die Stabilität von

Kolloiden ist abhängig von der Potential-Abstandsfunktion. Für eine Potential-Abstandsfunktion sind vor allem die attraktiven Kräfte sowie die repulsiven Kräfte von Bedeutung. Die Gesamtwechselwirkung erhält man durch Summierung der wirkenden Kräfte.

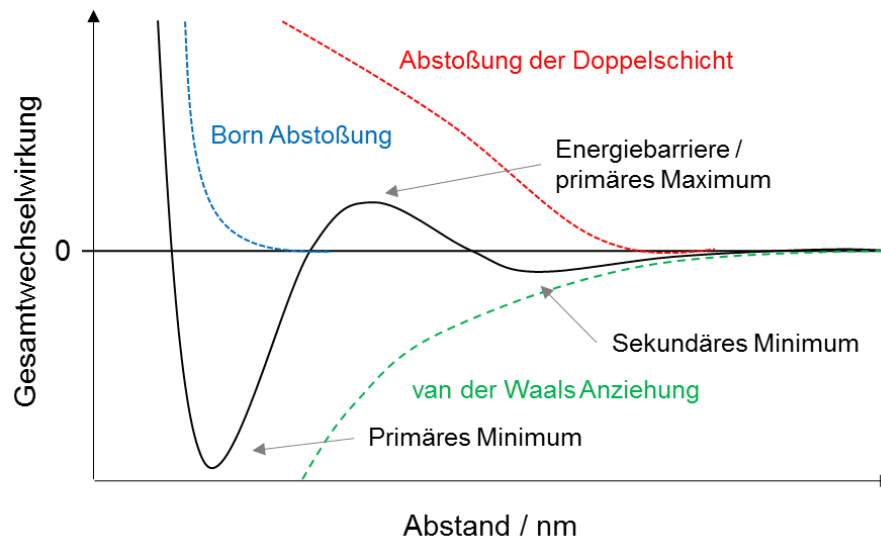


Abbildung 2.2 Schematisch dargestellte Potential-Abstandsfunktionen, die die Stabilität von Kolloiden verdeutlichen sollen, in Anlehnung an ^[24].

Das erste Maximum der Hauptkurve stellt die Energiebarriere der Aggregation dar. Dieser Energiebetrag muss überwunden werden, bevor das System aggregieren kann. Überschritten wird die Energiebarriere durch zu starke Annäherung der Partikel, sodass die *van der Waals*-Kräfte (attraktive Kräfte) überwiegen. Eine Dispersion ist umso stabiler, je höher die Energiebarriere ist. Ist das System einmal im primären Minimum angelangt, so erfolgt eine nicht reversible Aggregation der Partikel. Im sekundären Minimum erfolgt eine Agglomeration, welche durch geringen Energieeintrag in das System wieder aufgehoben werden kann.^[24-25]

Die DLVO-Theorie beschreibt die Stabilität von Dispersionskolloiden mit konstanter Größe der Partikel. Diese Theorie wurde unabhängig von den Wissenschaftlern *Derjagin* und *Landau* aus der Sowjetunion sowie von *Verwey* und *Overbeek* aus den Niederlanden aufgestellt. Die Grundlage dieser Theorie beruht auf den Beschreibungen der repulsiven sowie attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Die repulsiven Wechselwirkungen werden auf die Wirkung der *Born*-Abstoßung sowie der elektrochemischen Doppelschicht zurückgeführt, wohingegen die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Teilchen von *van der Waals*-Wechselwirkungen ausgehen. Die elektrochemische Doppelschicht ist verantwortlich für die kinetische Stabilisierung der Dispersionskolloide. Diese Doppelschicht bildet

um das Teilchen eine räumliche Ladungsstruktur aus, indem sich Ionen mit der entgegengesetzten Ladung zum Teilchen um das Partikel herum anordnen. Daraus resultiert eine Ionenwolke, welche jedes einzelne Partikel umgibt und dieses stabilisiert. Dispersionskolloide sind thermodynamisch instabil und nur durch die kinetische Stabilisierung existent. Dies bedeutet, dass ein anderer Zustand des Systems thermodynamisch gesehen günstiger ist. Allerdings läuft diese Umwandlung durch die kinetische Stabilisierung so langsam ab, dass die Partikel nicht agglomerieren bzw. koagulieren. Die geringe thermodynamische Stabilität ist auf die große spezifische Oberfläche der Kolloide zurückzuführen. Ein System mit größeren Partikeln besitzt eine geringere freie Enthalpie. Dieses ist auf die kleinere Grenzfläche zwischen der dispergierten Phase und dem Dispersionsmedium zurückzuführen. Die Partikel versuchen durch Agglomeration die Oberfläche und damit die freie Enthalpie zu verringern:

$$dG = \sigma \cdot dA$$

Dabei stellt G die freie Enthalpie dar, σ die Oberflächen- oder Grenzflächenspannung und A die Ober- oder Grenzfläche. Die elektrochemische Doppelschicht kann über verschiedene Modelle anschaulich dargestellt werden, wobei das *Stern*-Modell die verschiedenen Modelle nach *Helmholtz* sowie *Gouy-Chapman* in sich vereint. Nach dem *Stern*-Modell wird die elektrochemische Doppelschicht in eine innere sowie eine äußere Schicht von Ionen unterteilt. Die innere Schicht der Ladungsträger befindet sich dabei an der Oberfläche der dispergierten Teilchen. Diese innere Schicht ist starr und unbeweglich und wird als *Stern*-Schicht bezeichnet. Die äußere Schicht aus Ladungsträgern, die auch als Scherebene bezeichnet wird, ist beweglich und diffus und besteht aus Gegenionen. Die Konzentration der Gegenionen nimmt mit der Entfernung zum Partikel zu, bis die Konzentration des Mediums erreicht ist. Der Teil der Doppelschicht, der sich mit den dispergierten Teilchen in der Dispersion bewegt, wird als Scherradius bezeichnet.^[25-26, 29]

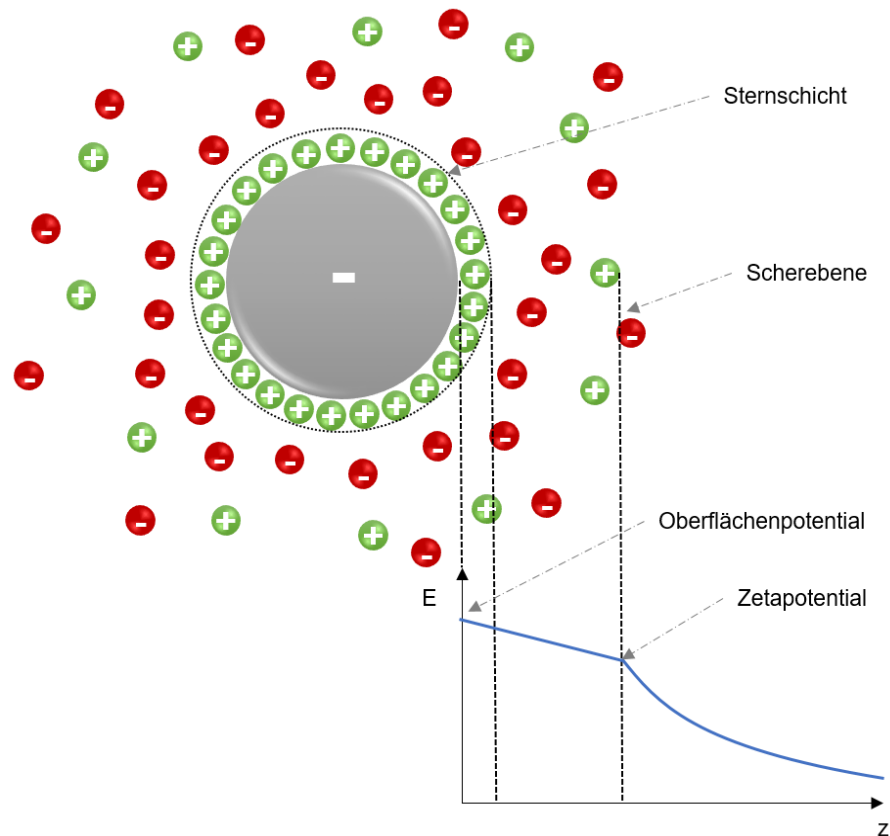


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung des Stern-Modells sowie des Zetapotentials. In Anlehnung an ^[37].

Die obige Abbildung zeigt das *Stern*-Modell sowie die schematische Darstellung des Zetapotentials. Das Partikel (in grau) verfügt in diesem Beispiel über eine negative Oberflächenladung und wird von der *Stern*-Schicht aus Kationen (grün) umgeben. An dieser starren Schicht lagert sich die diffuse Schicht an. Mit zunehmender Entfernung vom Teilchen sinkt die Konzentration der Kationen. Die Konzentration der Anionen hingegen nimmt zu, bis die Konzentrationsverteilung des Mediums erreicht ist. Das Partikel kann ebenso eine positive Oberflächenladung besitzen, und die umgebenden Ionen können negativ geladen sein. Im Bereich der *Stern*-Schicht ändert sich das Potential linear mit der Entfernung vom Partikel. Betrachtet man hingegen die diffuse Schicht, so lässt sich ein exponentieller Potentialabfall erkennen. Die Potentialdifferenz zwischen dem Scherradius und dem Dispersionsmedium, welche aus der Bewegung der Partikel mit ihrer *Stern*-Schicht und ihrer teils diffusen Schicht resultiert, ist als Zetapotential definiert. Dieses Potential stellt ein Maß für die Stabilität von kolloidalen Systemen dar und wird experimentell über die elektrophoretische Mobilität der Partikel in Dispersion bestimmt. Ist der Betrag dieses Potentials größer als ± 30 mV, so gilt eine Dispersion als elektrostatisch stabil, da die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ausreichend groß sind.^[25, 29, 38-40]

Die Langzeitstabilität berücksichtigt diese Theorie allerdings nicht, da diese von Alterungsprozessen abhängig ist, die natürlich und spontan verlaufen. Lediglich streng monodisperse kolloidale Systeme altern nicht. Da es aber nicht möglich ist, ein streng monodisperses System herzustellen, zerfallen mit der Zeit alle kolloidalen Systeme. Allerdings ist deutlich beobachtbar, dass monodisperse Systeme wesentlich langsamer altern als polydisperse Systeme. Der Alterungsprozess wird auch als *Ostwald*-Reifung bezeichnet. Diese Reifung beschreibt die Auflösung der kleinen Partikel, während größere Partikel gebildet werden. Sind die Partikel groß genug, so zeigen sie Sedimentation.^[1, 25] Zur Stabilisierung eines kolloidalen Systems können Kolloide elektrostatisch, sterisch oder elektrosterisch stabilisiert werden. Bei der sterischen Stabilisierung wird die Dispersion mit Polymeren oder sterisch anspruchsvollen Liganden versetzt, welche an der Partikeloberfläche adsorbieren und so eine Annäherung der Partikel verhindern. Bei der elektrostatischen Stabilisierung werden geladene Moleküle an der Kolloidoberfläche adsorbiert. Es bilden sich elektrochemische Doppelschichten aus, sodass sich die Partikel aufgrund der *Coulomb*'schen Abstoßung gegenseitig abstoßen. Bei der elektrosterischen Stabilisierung von kolloidalen Teilchen werden Polyelektrolyte eingesetzt, die an die Partikeloberfläche adsorbieren und die Eigenschaften der sterischen und elektrostatischen Stabilisierung miteinander vereinen.^[1, 24-25, 40]

2.2 Edelmetall-Nanopartikel

2.2.1 Gold-Nanopartikel

Gold-Nanopartikel wurden bereits in der Spätantike in roten und violetten Tönen zum Einfärben von Gläsern benutzt.^[1] Die ersten Untersuchungen an Gold-Kolloiden wurden 1857 von *Faraday* durchgeführt. *Faraday* erkannte bereits damals die abweichenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kolloide im Vergleich zum Bulk-Material.^[41-42] Der Begriff Kolloid wurde jedoch erst 1861 von *Graham* geprägt.^[43] Gold-Nanopartikel sind heutzutage eines der am meisten untersuchten Kolloide. Gold-Nanopartikel sind zugänglich sowohl über *top-down*- als auch über *bottom-up*-Verfahren. Bei der *top-down*-Methode werden die Nanopartikel aus dem Volumenmaterial erzeugt, indem dieses über Energieeintrag zerkleinert wird. Dieses ist über Nanolithographie, Laserablation oder Abscheideverfahren möglich.^[31, 44-45] Das größere Forschungsgebiet stellt jedoch die Herstellung von Gold-Nanopartikeln über die *bottom-up*-Methode dar. Gold-Nanopartikel sind in verschiedenen Größen und Morphologien zugänglich. Dabei spielen die verwendeten Stabilisierungsreagenzien eine große Rolle, da diese ein Wachstum zu größeren Partikeln verhindern oder an bestimmte Kristallflächen adsorbieren, um eine bestimmte Morphologie zu erhalten. Bei der *bottom-up*-Methode werden in einem nasschemischen Verfahren meist Gold(III)- oder Gold(I)-Salze als *Precursor* verwendet, die mit Hilfe eines geeigneten Reduktionsmittels reduziert werden. Um das Wachstum der Partikel auf der Nanometer-Skala zu stoppen, werden Liganden zur Stabilisierung eingesetzt. Auf diese Weise ist es zudem möglich, Nanopartikel in unterschiedlicher Zusammensetzung herzustellen, da man so nicht an die chemische Zusammensetzung des Bulk-Materials gebunden ist.

Eine bekannte Gold-Synthese wurde bereits 1951 von *Turkevich et al.*^[46] veröffentlicht. *Turkevich et al.* beschreibt eine Synthese von Gold-Partikeln ausgehend von dem Gold(III)-Salz HAuCl_4 im wässrigen System. Als Reduktionsmittel wird Citrat eingesetzt. Die resultierenden Partikel sind etwa 20 nm groß.^[46-47] Mittlerweile gibt es viele Methoden, die die Methode nach *Turkevich* abwandeln. So ist durch Variation der Reaktionsparameter wie dem Verhältnis von Stabilisator zur Gold-Menge oder der Reaktionszeit die Herstellung von Gold-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Größen möglich.^[47-49] Eine Studie zum Nukleationsmechanismus wurde von *Polte et al.*^[50] mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS, engl. *small-angle X-Ray scattering*) sowie Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES, engl. *near-edge X-ray*

absorption fine structure) durchgeführt. Der vorgeschlagene Nukleationsmechanismus weicht von der bekannten *LaMer*-Theorie ab.

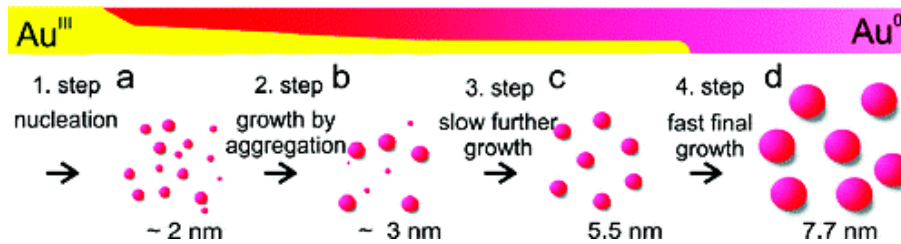


Abbildung 2.4 Nukleationsmechanismus von Gold-Nanopartikeln nach *Polte et al.*^[50], hergestellt nach der *Turkevich*-Methode.

Zur Herstellung von Gold-Nanopartikeln können jedoch auch viele weitere Reduktionsmittel verwendet werden. So kann neben Citrat auch Tannin als auch ein Gemisch aus Citrat und Tannin verwendet werden, welches einen Einfluss auf die Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur hat.^[51-53] Als weitere Reduktionsmittel können Natriumborhydrid,^[54-56] Ascorbinsäure,^[57] Hydrochinon^[58] oder *Tetrakis*(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid (THPC)^[59-60] dienen. Durch die Wahl eines geeigneten Reduktionsmittels kann die Größe der Partikel beeinflusst werden, da mit zunehmenden Reduktionspotential die Anzahl der Keime bei gleichbleibender Stoffmenge des Reduktionsmittels steigt. Das Wachstum der Partikel wird durch die Konzentration des Gold-Salzes beschränkt.

Durch geeignete Wahl des Stabilisierungsreagenzes lassen sich unpolare bzw. polare Oberflächen erzeugen. Schwefel und Gold bilden aufgrund der Aurophilie des Schwefels eine Bindung mit hohem kovalenten Charakter nach der *HSAB*-Theorie. Durch Alkanthiole lassen sich so unpolare Oberflächen erzeugen,^[61] während eine Verwendung von bipolaren Thiolen wie 11-Mercaptoundecansäure^[62] oder Liponsäure^[63] zu polaren Oberflächen führen. So kann durch die Auswahl eines geeigneten Thiols die Dispergierbarkeit der Gold-Partikel in verschiedenen Lösungsmitteln gezielt beeinflusst werden. Des Weiteren können auch Tenside wie beispielsweise Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Ligand dienen.^[64]

2.2.2 Silber-Nanopartikel

Silber-Nanopartikel spielen eine große Rolle in Produktanwendungen. So ist es nicht verwunderlich, dass für Silber-Nanopartikel viele nasschemische Synthesemöglichkeiten über die *Bottom-up*-Methode bekannt sind. Bei der nasschemischen Synthese wird häufig von einem Silber(I)-Salz, meist Silbernitrat AgNO_3 , ausgegangen.^[65-67] Als Reduktionsmittel können Natriumcitrat,^[65]

Natriumborhydrid,^[68] Ascorbinsäure,^[68] Zucker,^[66] Hydrazin^[69-70] sowie Alkohole^[67] verwendet werden. Citrat kann jedoch nicht nur als Reduktionsmittel, sondern auch als Stabilisator Verwendung finden.^[68] Weitere gebräuchliche Stabilisatoren stellen die Polymere Polyvinylalkohol (PVA)^[70] und Poly(*N*-vinylpyrrolidon) (PVP)^[66-67] sowie das Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)^[68] dar.

Takesue et al.^[71] haben den Nukleationsmechanismus von Silber-Nanopartikeln mittels SAXS untersucht. Die Silber-Nanopartikel werden in Anlehnung an die *Turkevich*-Methode mittels Citrat oder einer Mischung aus Citrat und Tannin reduziert. Innerhalb von 6 ms erfolgt eine Reduktion der Silber-Ionen zu Atomen, woraufhin eine sofortige Nukleation zu Ag_{13} -Clustern stattfindet. Durch Aggregation der Ag_{13} -Cluster werden in der Nukleationsphase kleine Nanopartikel gebildet. Der anschließende Wachstumsprozess ist langsam und führt durch Aggregation der kleinen Nanopartikel mit Clustern oder weiteren Nanopartikeln zu größeren Silber-Nanopartikeln.

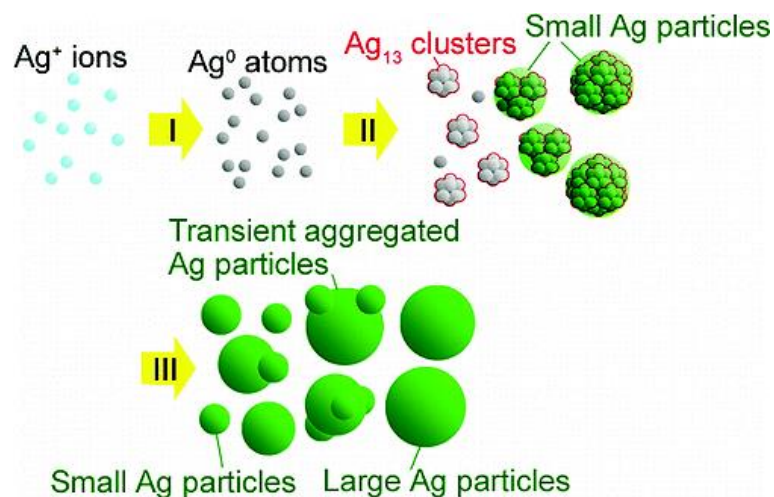


Abbildung 2.5 Wachstumsmechanismus nach *Takesue et al.*^[71] von Silber-Nanopartikeln, hergestellt durch Reduktion mit Citrat.

Neben den *bottom-up*-Methoden können Silber-Nanopartikel auch über physikalische Methoden dargestellt werden. So ist eine *top-down*-Darstellung von diesen Nanopartikeln unter anderem über die Laser-Ablation^[72] sowie über thermische Zersetzung^[73] möglich. Weitere Methoden stellen die Lithographie^[74-75] sowie die Gasphasenabscheidung^[76-77] dar.

2.2.3 Darstellung von anisotropen Nanopartikeln

Bisher wurde lediglich auf die Synthese von sphärischen Nanopartikeln eingegangen. Es können jedoch gezielt weitere Formen hergestellt werden. Sowohl für Gold- als

auch für Silber-Nanopartikel sind formkontrollierte Synthesemethoden bekannt. So können neben sphärischen Partikeln^[46, 52, 67, 78] auch Stäbchen,^[15, 79-83] Plättchen,^[79, 84-87] Würfel,^[79-80, 86-89] Bipyramiden^[90-91] oder Prismen^[79, 92] und weitere Formen wie Tetraeder und Fäden^[93] synthetisiert werden.

Neben der Größe und der Größenverteilung von Metall-Nanopartikeln spielt seit der Anwendung dieser Nanopartikel in der Nanotechnologie auch die Form der Partikel eine große Rolle. Vor allem im Bereich der Optik ist die Morphologie wichtig, da die optischen Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln von ihr abhängig sind. Die optischen Eigenschaften werden von der kollektiven Oszillation der Leitungselektronen aufgrund der Interaktion mit elektromagnetischer Strahlung bestimmt. Im Vergleich zu sphärischen Nanopartikeln besitzen anisotrope Partikel wie z.B. Stäbchen zwei Plasmonenresonanz-Absorptionen aufgrund der transversalen und longitudinalen Oszillation der Elektronen. Um eine spezifische Morphologie zu erhalten, müssen die thermodynamischen und kinetischen Faktoren angepasst werden. So wird in einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion die stabilste Form gebildet, wobei in einer kinetischen kontrollierten Reaktion die Partikelbildung von der Schnelligkeit der Reduktion oder der Auflösung der Edukte während der Kristallkeimbildung abhängt. Praktisch spielen vor allem die kinetischen Faktoren eine dominante Rolle, wobei die Reaktionsbedingungen wie Reaktionszeit, Art der Liganden, Konzentrationen und die Reaktionstemperatur sowohl die Nukleation als auch das Kristallwachstum beeinflussen.^[30, 94]

Die Organisation von Metallatomen zu einem Nanokristall findet über einen bestimmenden Nukleus statt, der jedoch aufgrund der geringen Größe sowie der schnellen Bildung und Weiterreaktion präparativ schlecht zugänglich ist. Es wird angenommen, dass Nanocluster als Nukleationskerne für den Kristall dienen.^[93] Es existiert eine Abhängigkeit zwischen den unterschiedlichen Typen von Kristallkeimen und den resultierenden Nanokristallen. Einkristalline Kristallkeime von kubisch-flächenzentrierten (fcc, engl. *face centered cubic*) Metallen resultieren in der Regel in Oktaedern, abgestumpften Oktaedern, Tetraedern oder in Würfeln. Welche dieser Geometrien ausgebildet wird ist dabei abhängig von der Wachstumsrate entlang der unterschiedlichen Kristallflächen.^[30, 93] Die Oberflächenenergien der Kristallflächen eines fcc-Metalls sind unterschiedlich. Eine Abschätzung der Oberflächenenergie erfolgt anhand der Anzahl der gebrochenen Bindungen, der Bindungsstärke sowie der Dichte der Oberflächenatome, sodass folgt^[93]

$$\gamma_{\{110\}} > \gamma_{\{100\}} > \gamma_{\{111\}}$$

Nimmt der Kristall eine oktaedrische oder tetraedrische Form an, so wird die energiearme $\{111\}$ -Kristallfläche vergrößert, während die gesamte Oberflächenenergie verringert wird. Ein Würfel hat im Vergleich zu diesen Formen jedoch eine geringere spezifische Oberfläche, sodass sich oft abgestumpfte Formen ergeben.^[93]

Morphologiekontrolle kann zudem durch molekulare *capping agents* erfolgen, indem diese an eine spezifische Kristallfläche adsorbieren und somit das Wachstum an dieser Kristallfläche blockieren. Dabei können diese *capping agents* Tenside, Polymere, Biomoleküle, Gasmoleküle oder sogar Metallionen darstellen und dabei nicht nur zur Blockade einer bestimmten Kristallfläche dienen, sondern auch als Stabilisierungsreagenz fungieren.^[30]

Bereits 2001 wurde die erste Methode von *Jana et al.* vorgestellt, um über eine heterogene Nukleation Gold-Nanostäbchen herzustellen. Hierbei werden Keim-Partikel benutzt, die eine Größe von 3,5 nm besitzen. Diese Partikel sind mit Citrat stabilisiert und verzwillingt. Hierbei wird eine Ausbeute von etwa 15 % Nanostäbchen in der Probe erreicht.^[16] *Nikoobakht* und *El-Sayed* veröffentlichten nur zwei Jahre später eine Synthese mit einer erhöhten Nanostäbchen-Produktion. Dabei wurde Silbernitrat zur Wachstums-Lösung zugesetzt, und zur Stabilisierung der Keim-Partikel wurde CTAB genutzt.^[15]

2.2.4 Legierte Gold/Silber-Nanopartikel

Silber und Gold kristallisieren in einer kubisch-flächenzentrierten Einheitszelle. Die Gitterkonstanten und Goldschmidtradien von Gold und Silber sind zudem sehr ähnlich. So besitzt Gold eine Gitterkonstante von 4,0784 Å, während Silber eine Gitterkonstante von 4,0857 Å besitzt. Damit unterscheiden sich die Konstanten um knapp 0,007 Å. Der Goldschmidtradius von Gold beträgt 1,4420 Å und von Silber 1,4445 Å. Der Unterschied beträgt nur 0,0025 Å (0,17 %).^[95] Die beiden Metalle lassen sich daher aufgrund der gleichen Kristallstruktur, ähnlichen Gitterkonstanten sowie ähnlicher Goldschmidtradien in allen Verhältnissen miteinander legieren.

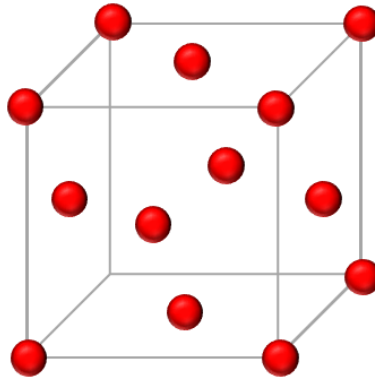


Abbildung 2.6 Darstellung der kubisch-flächenzentrierten Einheitszelle.

Bei der Legierung von zwei Metallen können unterschiedliche Systeme entstehen. Es können sowohl Legierungen entstehen, bei der die Metalle statistisch verteilt vorliegen, als auch *Core-Shell*-Systeme. Des Weiteren ist auch eine *Janus*-Form möglich, die eine Kombination aus den beiden Stoffen darstellt. Es können aber noch weitere Systeme existieren, die in folgender Abbildung verdeutlicht werden sollen.^[96]

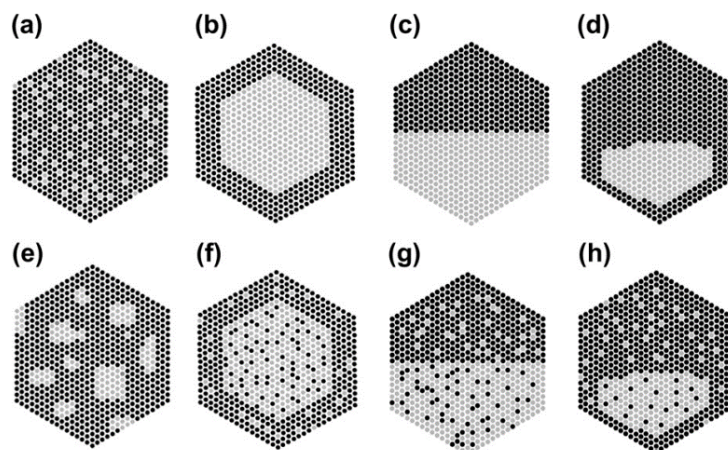


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung der möglichen chemischen Zusammensetzungen von bimetallic Nanopartikeln. (a) Statistisch verteilte Legierung, (b) *Core-Shell*-System, (c) *Janus*-Partikel, (d) asymmetrisches *Core-Shell*-System, (e) unvollständige Legierung mit definierten chemischen Domänen im System mit unterschiedlichen Größen, (f, g, h) Mischformen aus (b, c, d) aufgrund von chemischer Diffusion im System.^[96]

Das Ziel einer Darstellung von bimetallic Nanopartikeln ist es häufig, gezielt ein statistisch verteiltes System aus beiden Stoffen, ein *Core-Shell*-System oder ein *Janus*-Partikel zu erhalten. Auf diese Weise können die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Partikel gezielt beeinflusst werden. Um eine Legierung mit einem statistisch verteilten System zu erhalten, werden die *Precursoren*, meist gut lösliche Salze, vorgelegt und simultan reduziert, während man für ein *Core-Shell*-System einen *Seeded-Growth*-Prozess wählt. Hier wird zunächst ein Partikel aus einem Metall hergestellt, und dann wird die Schale aus einem zweiten Metall aufgebracht.

2.2.5 Optische Eigenschaften von Edelmetall-Nanopartikeln

Edelmetall-Nanopartikel wie Gold und Silber weisen in Dispersion eine intensive Färbung auf. Die Färbung der Kolloidlösungen geht auf die Kollektivanregung der freien Elektronen zurück. Durch Einfallen von Licht wird ein elektrisches Wechselfeld in jedem einzelnen Partikel erzeugt, sodass eine Kollektivoszillation der freien Elektronen eintritt. Es entsteht eine optische Resonanz. Eine solche Anregung kann allerdings nur dann stattfinden, wenn die Größe des Partikels im Vergleich zur Eindringtiefe des Lichtes ausreichend gering ist. Die Leitungselektronen werden durch das elektrische Wechselfeld periodisch ausgelenkt, sodass an der Partikeloberfläche entgegengesetzte Ladungen ausgebildet werden, wie Abbildung 2.8 verdeutlicht. Aufgrund der *Coulomb*-Anziehung zwischen den entgegengesetzten Ladungen an der jeweiligen Partikeloberfläche kommt es zu einer Rückstellkraft, die zur Oszillation führt. Dieser periodischen Schwingung der gesamten Elektronenwolke wird ein Quasiteilchen zugeordnet, welches als Oberflächenplasmon oder Partikelplasmon bezeichnet wird.

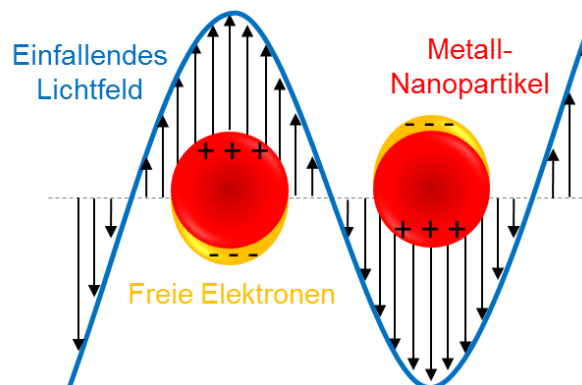


Abbildung 2.8 Anregung der Oberflächenplasmonen eines Metallnanopartikels durch ein elektrisches Feld, in Anlehnung an ^[97].

Die Frequenz der Oberflächenplasmonenresonanz ist abhängig von Form, Größe, Aggregation sowie Material bzw. Zusammensetzung der Partikel. Silber und Gold zeigen aufgrund der energetischen Lage der d-d-Übergänge eine lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR, engl. *localized surface plasmon resonance*). Sphärische Partikel besitzen lediglich eine Absorptionsbande, während Gold-Stäbchen zwei Absorptionsbanden besitzen. Die transversale Plasmonenabsorption zeigt sich bei etwa 525 nm, während die longitudinale Plasmonenabsorption durch das Aspektverhältnis des Stäbchens im Bereich des sichtbaren Lichtes bis hin in den Nah-Infraroten Bereich einstellbar ist. Je größer das Aspektverhältnis ist, desto weiter verschiebt sich die Absorption in den Nah-Infraroten Bereich.^[5, 86, 98-99] Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie lässt sich die Oberflächenplasmonenresonanz für Edelmetall-

Nanopartikel nachweisen, da die Plasmonenresonanz als Absorption im Spektrum in Erscheinung tritt.^[86, 97, 100-101]

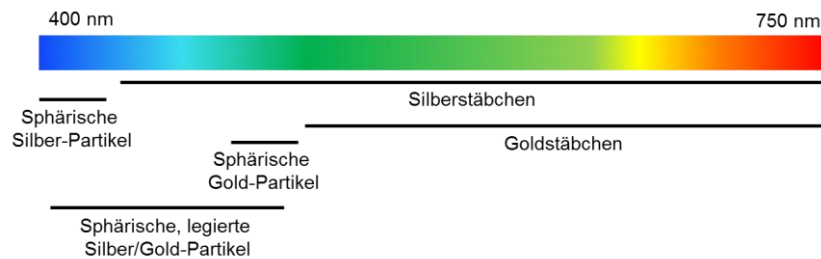


Abbildung 2.9 Absorption von Silber- und Gold-Partikeln in Abhängigkeit von ihrer Morphologie bzw. Zusammensetzung, in Anlehnung an ^[86].

Die Plasmonenresonanz wurde bereits 1908 von *Gustav Mie* in seiner Arbeit „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen“ beschrieben.^[102] Er lieferte in dieser Arbeit die erste Beschreibung der Oberflächenplasmonenresonanz auf Basis der *Maxwell'schen* Gleichung, wobei er diese Gleichung für die Interaktion von Licht und sphärische Partikel löste.^[97, 102]

2.3 Zinkoxid-Nanopartikel

Zinkoxid-Nanopartikel werden häufig bereits in Sonnenschutzmitteln, Textilien, Farben, industriellen Beschichtungen sowie in antibakteriellen Zusätzen eingesetzt.^[103] Allerdings ist Zinkoxid ein technologisch wichtiges Material, und dotiertes Zinkoxid ist ein bekannter und transparenter Leiter.^[104] Der Einfluss von Zinkoxid-Nanopartikeln wurde bereits in verschiedenen Bauelementen der Optoelektronik untersucht. Dabei wurden Zinkoxid-Partikel bereits in Solarzellen^[105] eingesetzt, in organischen Leuchtdioden (OLED, engl. *organic light-emitting diode*)^[106] sowie in Quantenpunkt-Leuchtelementen (QD-LED, engl. *quantum dot light emitting device*).^[20] Dabei kann das Zinkoxid sowohl als aktives Material eingesetzt werden als auch als Hilfsschicht. Als Hilfsschicht kann das Zinkoxid als Injektionsschicht bzw. als Blockschicht für Elektronen bzw. Löcher dienen.^[107]

Zinkoxid stellt eine Verbindung aus Zink und Sauerstoff dar. Zink ist ein Nebengruppenelement und steht in der 12. Gruppe. Sauerstoff ist ein Hauptgruppenelement und steht in der 16. Gruppe. Damit stellt Zinkoxid (ZnO) einen II-VI Verbindungshalbleiter dar und kann in drei verschiedenen Kristallstrukturen vorkommen: kubische Zinkblende-, kubische Natriumchlorid- oder hexagonale Wurtzit-Struktur. Die stabilste Phase stellt dabei die Wurtzit-Struktur dar.^[104, 108] Die Natriumchlorid- sowie Zinkblende-Struktur zählen zu den sogenannten AB-Gittertypen. Dabei ist die Anzahl der Kationen sowie Anionen gleich, sodass beide Ionensorten dieselbe Koordinationszahl (KZ) besitzen. Die Natriumchlorid-Struktur besitzt eine kubische Einheitszelle, und die Anionen sind von sechs Kationen oktaedrisch umgeben und umgekehrt. Die Koordinationszahl beträgt 6. Die Zinkblende-Struktur hat eine Koordinationszahl von 4, und die entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben sich in der Anordnung eines Tetraeders.

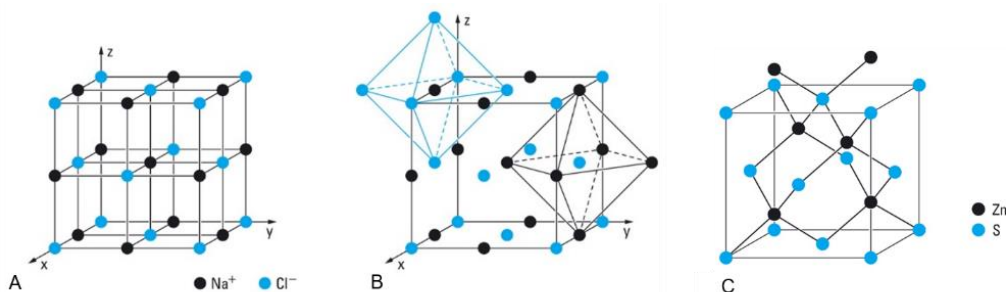


Abbildung 2.10 Darstellung der Natriumchlorid- (A und B) sowie der Zinkblende-Struktur (C). Bei beiden Strukturtypen handelt es sich um kubische Einheitszellen.^[109]

Die Wurtzit-Struktur besitzt die gleiche Koordination wie die Zinkblende-Struktur. Sie unterscheiden sich jedoch in der Schichtenfolge. Die Wurtzit-Struktur besitzt eine

ABAB-Folge und damit eine hexagonale Einheitszelle, während die Zinkblende-Struktur eine ABCABC-Folge besitzt und damit eine kubische Einheitszelle aufweist.^[109]

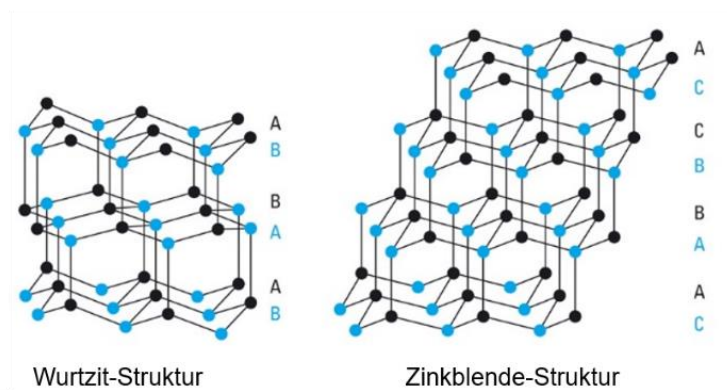


Abbildung 2.11 Vergleich von Wurtzit-Struktur und Zinkblende-Struktur. Der einzige Unterschied in diesen beiden Strukturen besteht in der Schichtfolge.^[109]

Zinkoxid-Nanopartikel können über nasschemische Synthesemethoden leicht hergestellt werden. Dabei werden häufig organische Lösungsmittel wie Ethanol und Methanol in der Synthese verwendet und auf Stabilisierungsreagenzien verzichtet. Als Edukte kommen Zinksalze wie Zinkacetat oder Zinkperchlorat sowie Alkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid zum Einsatz. Die Reaktionstemperaturen reichen von 0 °C bis 80 °C.^[104, 110-117] *Pacholski et al.* konnten beispielsweise in einer Synthese über Zinkacetat-Dihydrat sowie Kaliumhydroxid in Methanol bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C sphärische ZnO-Partikel mit einer Größe von 3 nm generieren, die im Anschluss Stäbchen bilden.^[110] Die vorliegende Synthese wurde in Anlehnung an die Synthese von *Jun et al.* entwickelt. *Jun et al.* arbeitet mit einer 0,1 M Natriumhydroxid-Lösung in Methanol bei einer Temperatur von 65 °C. Zinkacetat-Dihydrat wird in fester Form zu der Lösung gegeben. Die resultierenden Partikel haben eine Größe von etwa 5 nm.^[117] *Meulenkamp* hat eine ZnO-Synthese entwickelt, bei der das Zinkacetat-Dihydrat zunächst in kochendem Ethanol gelöst wird, bei Abkühlen auf 0 °C fällt jedoch das Anhydrat als weißer Feststoff aus. Lithiumhydroxid-Monohydrat-Lösung in Ethanol wird bei einer Temperatur von 0 °C zur Acetat-Mischung getropft. Die resultierenden Partikel haben eine Größe von 2 bis 7 nm.^[104] Da die Wasser-Menge in der Reaktion einen Einfluss auf die resultierende Partikel-Größe hat, obwohl ein geringer Wasser-Anteil in der Reaktion auch notwendig für ein Partikelwachstum ist,^[104, 116] wird möglichst wasserfrei gearbeitet, indem getrocknetes Lösungsmittel, Zinkacetat-Anhydrat sowie Lithiumhydroxid-Anhydrat verwendet werden. Ein möglichst geringer Wasser-Anteil in der Synthese ist notwendig, um eine

Beschädigung der Bauelemente im weiteren Gebrauch zu verhindern. *Bahnemann et al.* konnte bereits zeigen, dass ZnO-Nanopartikel auch mit Zinkacetat-Anhydrat sowie Natriumhydroxid-Anhydrat hergestellt werden können.^[118] Laut Reaktionsgleichung von Zinkacetat und Lithiumhydroxid entsteht in der Reaktion neben Zinkoxid und Lithiumacetat auch Wasser, sodass diese Wasser-Menge zur Partikelbildung ausreicht.

Meulenkamp beschreibt die Bestimmung der Größe von ZnO-Nanopartikeln mittels UV/Vis-Spektroskopie. ZnO zeigt bei sehr kleinen Größen Quantisierungseffekte. Durch diese Quantisierungseffekte tritt eine Änderung der Bandlücke auf, was wiederum zu einer charakteristischen Absorptionskante führt. Je kleiner die Partikel werden, desto weiter wird die Absorptionskante zu höheren Energien, also zu kleineren Wellenlängen, verschoben. Die Verschiebung der Absorptionskante weist keine lineare Abhängigkeit von der Kristallgröße auf. Bei der Methode von *Meulenkamp* wird das Maximum der Absorptionskante bestimmt. Bei der Hälfte der Intensität wird die Wellenlänge $\lambda_{1/2}$ festgesetzt. Mit Hilfe folgender Gleichung lässt sich die Größe der Partikel nach *Meulenkamp* bestimmen:^[104]

$$\frac{1240}{\lambda_{1/2}} = a + \frac{b}{D^2} - \frac{c}{D}$$

Die Werte für a , b und c wurden ebenfalls von *Meulenkamp* bestimmt. Diese sind $a = 3,556$, $b = 799,9$ und $c = 22,64$. D ist der Durchmesser der ZnO-Nanopartikel. Diese Gleichung besitzt Gültigkeit für Durchmesser von ZnO-Nanopartikel von 2,5 nm bis 6,5 nm.^[104]

2.3.1 Elektrische und optische Eigenschaften

Zinkoxid besitzt eine große Bandlücke von 3,37 eV.^[113-114, 119-120] Zinkoxid weist daher eine Absorption im ultravioletten Bereich auf, ist also transparent im sichtbaren Bereich. Es emittiert Licht im ultravioletten Bereich bei einer Wellenlänge von etwa 370 nm sowie im sichtbaren Bereich bei einer Wellenlänge von etwa 510 nm (blau). Dabei wird die Emission im sichtbaren Bereich des Lichtes auf Verunreinigungen bzw. Defekte des Kristalls zurückgeführt.^[111, 113] Zinkoxid ist eines der wenigen Oxide, die einen Quantisierungseffekt bzw. eine Quantenbeschränkung zeigen. Dies bedeutet, dass die Absorption und Emission des Materials von seiner Größe abhängen. Eine Verringerung der Kristallgröße führt dabei zu einer Vergrößerung der Bandlücke, es findet im Spektrum eine Verschiebung der Bande zu höheren Energien statt, die detektierte Wellenlänge wird kleiner. Je kleiner das Nanopartikel also wird, desto

größer wird die Breite der Bandlücke aufgrund der Verringerung der Dichte der elektronischen Zustände.^[111, 113, 115-116, 118]

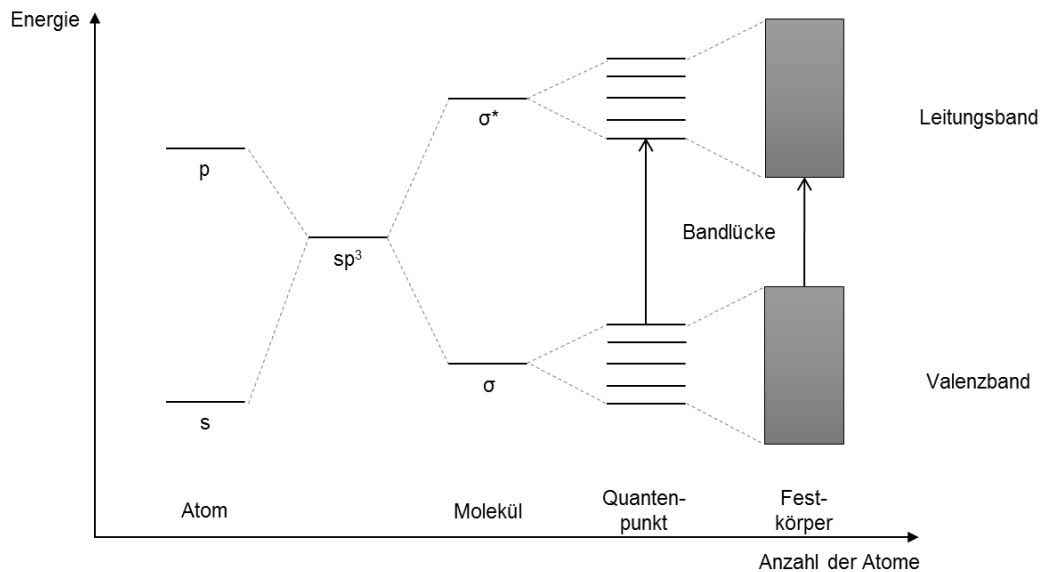


Abbildung 2.12 Schematische Zeichnung der elektronischen Zustände von Atom, Molekül, Quantenpunkt sowie Festkörper. In Anlehnung an ^[30].

Das Absorptionsmaximum im ultravioletten Bereich beruht auf dem exzitonischen Übergang. Ein Exziton ist ein Quasiteilchen, bestehend aus einem neutral gebundenem Paar aus einem Elektron und einem Loch. Wird in einem Halbleiter-Material ein Photon durch einen Interbandübergang absorbiert, so wird ein Elektron im Leitungsband und ein Loch im Valenzband erzeugt. Für diesen Übergang muss die Energie des Photons jedoch größer als die Energie der Bandlücke sein. Es werden entgegengesetzt geladene Teilchen im gleichen Raumpunkt erzeugt, welche sich aufgrund der *Coulomb*-Wechselwirkung gegenseitig anziehen. Diese anziehende Kraft erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Elektron-Loch-Paar bildet. Das Elektron und das Loch umkreisen sich auf stabilen Kreisbahnen im Kristall.^[121]

Es gibt zwei unterschiedliche Typen von Exzitonen, zum einen das freie Exziton, zum anderen das gebundene Exziton. Das freie Exziton wird auch als *Wannier-Mott*-Exziton bezeichnet. Der Radius der freien Exzitonen ist groß, es werden viele Atome umspannt. Es handelt sich um delokalisierte Zustände, sodass sich das Exziton innerhalb des Kristalls frei bewegen kann. Bei den gebundenen Exzitonen ist der Radius, in dem sich das Loch und das Elektron bewegen, so klein, dass es vergleichbar mit der Größe einer Elementarzelle ist. Diese Exzitonen werden auch als *Frenkel*-Exzitonen bezeichnet und besitzen lokalisierte Zustände, die an bestimmte Atome oder Moleküle im Kristall gebunden sind. In Halbleitern beruht die

elektronische Anregung häufig auf den freien Exzitonen, welche über das gesamte Nanopartikel delokalisiert vorliegen.^[111, 121]

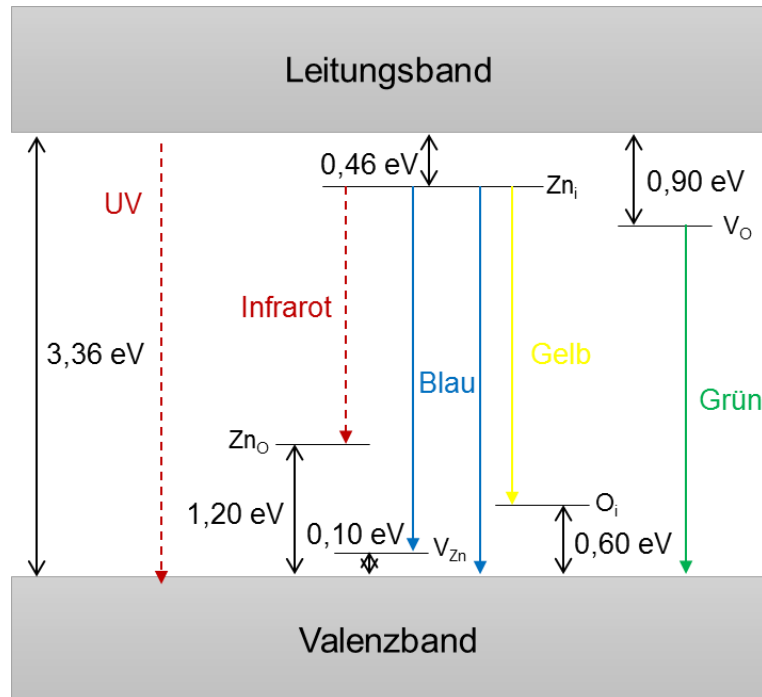


Abbildung 2.13 Schematisches Diagramm der unterschiedlich emittierten Farben von Zinkoxid. Dabei sind die Abkürzungen definiert als: Zn_i interstitieller Zink; O_i interstitieller Sauerstoff; V_O Sauerstoff-Fehlstelle; V_{Zn} Zink-Fehlstelle; Zn_O Substitution von Zink an einer Sauerstoff-Stelle. In Anlehnung an ^[122].

Die Lumineszenz von Zinkoxid zeigt im sichtbaren Bereich ein breites Spektrum. Für diese Emissionen könnten mehrere Rekombinationswege über verschiedene Zustände verantwortlich sein. Dabei sind vermutlich Defekt- als auch Oberflächenzustände für die unterschiedlichen Emissionen verantwortlich.^[107, 122-123] Das schematische Bänderdiagramm in Abbildung 2.13 soll die unterschiedlichen Energien bzw. emittierten Farben verdeutlichen.

Die optischen Eigenschaften in sehr kleinen Kristallen oder Nanopartikeln sind von ihrer Größe abhängig und eine Folge der Quantenbeschränkung. Bei einer Quantenbeschränkung ist die Struktur so klein, dass die *Confinement*-Energie größer als die thermische Energie ist. In der Regel sind die optischen Eigenschaften unabhängig von der Größe der Kristalle, solange diese hinreichend groß sind. Quantenbeschränkte Halbleiterstrukturen sind in verschiedenen Dimension beschränkt. Quantenpunkte (QD, engl. *quantum dot*) beispielsweise weisen eine dreidimensionale Beschränkung auf, während Quantendrähte eine zweidimensionale Beschränkung aufweisen. In Volumenhalbleitern können sich die Elektronen und Löcher in alle drei Raumrichtungen bewegen, in einem Quantenpunkt hingegen entsteht aufgrund der Beschränkung der Elektronen und Löcher in allen drei

Raumrichtungen eine nulldimensionale Struktur. Quantenpunkte enthalten in der Regel 10^4 bis 10^6 Atome. Durch die Quantenbeschränkung ist unter anderem eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit von optoelektronischen Bauelementen möglich, oder auch eine Erhöhung der Strahlungseffizienz.^[30, 121] Quantisierungseffekte von Zinkoxid-Nanopartikeln treten unterhalb eines Durchmessers von 5 nm auf. Dies hängt mit dem Exzitonen-*Bohr*-Radius zusammen, der für Zinkoxid im Bereich von 1,4 nm bis 2,4 nm liegt. In einem Halbleiter, dessen Größe kleiner als der zweifache Bohr-Radius ist, lässt sich eine Quantenbeschränkung beobachten.^[107-108, 118] Die optische Bandlücke E_g ist definiert als die minimale Energie, die benötigt wird, um ein Elektron vom Valenz- ins Leitungsband anzuregen. In einem reinen Kristall ist die optische Bandlücke gleichwertig mit der Bandlücke E_{g0} zwischen Leitungs- und Valenzband. Die Exzitonen-Bindungs-Energie beträgt im Zinkoxid 60 meV bei Raumtemperatur. Aufgrund der großen Exzitonen-Bindungs-Energie des Zinkoxids werden effiziente Exzitonen-Emissions-Prozesse bei Raumtemperatur begünstigt, und es ermöglicht einen Betrieb von Geräten bei einer geringen Schwellenspannung.^[119-120, 124]

3 Material und Methoden

3.1 Spektroskopische Methoden

Zunächst sollen die in dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen Methoden zur Untersuchung der Nanopartikel vorgestellt werden. Dabei nutzen die spektroskopischen Methoden elektromagnetische Wellen, um mit dem zu untersuchenden Material zu wechselwirken. Die Art der Wechselwirkung ist dabei abhängig von der Energie der Strahlung, also von der Wellenlänge des Lichtes. Das elektromagnetische Spektrum ist in unterschiedliche Wellenlängenbereiche aufgeteilt, sodass man für jeden Wellenlängenbereich eine eigene Bezeichnung hat. Je kleiner die Wellenlänge, desto höher die Energie der verwendeten Strahlung.

Moleküle können Energie in Form von Licht absorbieren. Dadurch können sie aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand angehoben werden. Bei der Lumineszenz ist der elektronische Übergang von Bedeutung. Dieser benötigt die höchste Energie. Diese Übergänge finden bei Anregung mit Wellenlängen im Bereich des sichtbaren und des UV-Lichtes statt. Weitere mögliche Übergänge sind Rotationsübergänge sowie Schwingungsübergänge. Die Rotationsübergänge benötigen die geringste Energie und liegen im Mikrowellenbereich. Schwingungsübergänge liegen im IR-Bereich.^[125-127]

Bei den unterschiedlichen spektroskopischen Methoden kann die Absorption oder die Emission gemessen werden. Methoden, die die Absorption des eingestrahnten Lichtes messen, sind dabei die UV/Vis-Spektroskopie, die Atomabsorptionsspektroskopie sowie die Infrarot-Spektroskopie. Bei der Fluoreszenzspektroskopie und der Photolumineszenz-Spektroskopie wird die Emission von Strahlung gemessen, bei der Ultraviolettphotoelektronen-Spektroskopie wird die Emission von Elektronen gemessen.

3.1.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie beruht auf der Anregung von Valenzelektronen durch Absorption von Licht im Bereich des sichtbaren (engl. *visible*, VIS) bis ultravioletten (UV) Lichtes. Dabei führt die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Molekülen zur Anregung der Elektronen der Probe vom elektronischen

Grundzustand in einen angeregten Zustand. Die Wellenlängen liegen zwischen 200 nm und 800 nm, wobei sich an das ultraviolette Licht im Bereich von 200 nm bis 400 nm das sichtbare Licht bis 800 nm anschließt. Auf ein Molekül, welches sich im Grundzustand befindet, trifft Licht mit geeigneter Frequenz, sodass das Licht absorbiert wird und das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand überführt werden kann. Hierbei sind die $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge die wichtigsten Elektronenübergänge für diese Art der Spektroskopie. Durch Emission von Energie in Form von Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder durch strahlungslose Emission der Energie kann das System in den Grundzustand zurückkehren.^[126-127]

Zur Aufnahme eines UV/Vis-Spektrums werden die Wellenlängen im ultravioletten und sichtbaren Bereich kontinuierlich abgefahren. Die Probe wird in einer speziellen Küvette, die für elektromagnetische Wellen der entsprechenden Wellenlängen durchlässig ist, in den Strahlengang zur Untersuchung gebracht. Als Strahlungsquelle dient im ultravioletten Bereich eine Deuterium- oder Xenonlampe und im sichtbaren Bereich eine Wolframlampe. Um monochromatisches Licht zu erzeugen, wird ein Monochromator verwendet. Die elektronischen Übergänge erscheinen im Spektrum als Absorptionsbanden und besitzen charakteristische Wellenlängen, sodass den Absorptionsbanden funktionelle Gruppen eines Moleküls zugeordnet werden können. Die Intensitätsverteilung der Absorptionsbanden unterliegt dem *Franck-Condon*-Prinzip. Die Intensitäten der eintretenden sowie der austretenden Strahlung werden registriert und in ein Spektrum umgewandelt, wobei die Absorption als Funktion der Wellenlänge aufgetragen wird. Zudem können durch Kalibration mit Hilfe einer Konzentrationsreihe mit Hilfe des *Lambert-Beer'schen* Gesetzes quantitative Aussagen gemacht werden:^[126-127]

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Dabei entspricht I der Intensität des austretenden Lichtes, I_0 der Intensität des einfallenden Lichtes, ε ist der Extinktionskoeffizient, c die Konzentration und d die Schichtdicke der Probe. Diese Gleichung gilt für verdünnte Lösungen, wobei ausschließlich der gelöste Stoff mit der Konzentration c absorbiert. Ansonsten gilt^[126]

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha \cdot d = 2,303 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Dabei stellt α einen für das Medium charakteristischen Absorptionskoeffizient dar.

Nanopartikel lassen sich ebenfalls mittels UV/Vis-Spektroskopie analysieren, wenn diese Oberflächenplasmonenresonanz aufzeigen. Die Oberflächenplasmonen auf den Nanopartikeln werden durch Absorption der elektromagnetischen Wellen angeregt. Aufgrund der Lage sowie der Form der Absorptionsbanden können Aussagen über Morphologie, Partikelgröße, Dispersität der Probe sowie zum Teil zur Zusammensetzung der Probe gemacht werden.^[127-129]

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Die UV/Vis-Spektren wurden mit dem Cary 300 Bio-Spektrometer der Firma Varian gemessen. Zur Messung wurden Küvetten aus SUPRASIL®-Quarzglas der Firma Hellma Analytics mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet. Die Probenvolumina der Küvetten betrugen 3,5 mL bzw. 850 µL.

3.1.2 Atomabsorptionsspektroskopie

Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) dient der quantitativen Analyse unterschiedlicher Elemente. Diese Methode beruht auf der Resonanzabsorption von Gasen, da Gase Strahlung definierter Wellenlängen absorbieren.

Die am häufigsten verwendeten Techniken der AAS stellen die Flammen-AAS sowie die Graphitrohren-AAS dar. Zur Quantifizierung einer Probe wird diese zunächst mit Hilfe eines Atomisators in freie Atome überführt. Diese Atomisierung geschieht entweder über eine Flamme bei der Flammen-AAS oder in einem Graphitrohr bei der Graphitrohren-AAS. Nachdem die Probe in freie Atome überführt wurde, werden diese mit elektromagnetischer Strahlung bestimmter Wellenlängen angeregt. Die Wellenlänge, die zur Anregung der Atome eingesetzt wird, wird für jedes Element charakteristisch ausgewählt. In der Atomabsorptionsspektroskopie werden Hohlkathodenlampen verwendet, die aus dem Element bestehen, welches untersucht werden soll. Auf diese Weise wird das Emissionsspektrum dieses Elements in hoher Intensität erzeugt und eine hohe Selektivität der Atomabsorptionsspektroskopie gewährleistet. Die Probe wird zur Messung atomisiert. Dies geschieht im Graphitrohren durch elektrothermische Atomisierung. In der Gasphase wird die Probe dann mit Licht bestrahlt. Das Licht wird zum Teil von der Probe absorbiert und die Intensität des austretenden Lichtes wird gemessen. Die Intensitätsdifferenz zwischen eingestrahlt und austretendem Licht ist proportional zur Konzentration der Atome in der Probe und wird über das *Lambert-Beer'sche* Gesetz beschrieben.^[127, 129-131]

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Die Proben wurden mit einem Graphitrohrfurn-Atomabsorptionsspektrometer der Firma Thermo Electron aus der M-Serie analysiert. Die Messungen wurden im Labor für Mikroanalytik der Fakultät für Chemie an der Universität Duisburg-Essen von Frau Veronika Hiltenkamp, Frau Kerstin Brauner sowie Herr Robin Meyer durchgeführt.

3.1.3 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-(IR)-Spektroskopie wird zur Identifizierung von funktionellen Gruppen organischer Verbindungen verwendet. Bei dieser molekülspektroskopischen Methode werden Molekülschwingungen oder -rotationen angeregt, indem die Moleküle die Energie der Photonen absorbieren. Bei der IR-Spektroskopie werden die Molekülschwingungen bzw. -rotationen in Absorption gemessen. Im Spektrum wird die Intensität gegen die Wellenzahl im Bereich von $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aufgetragen.

Bei Bestrahlung von Molekülen mit Licht im infraroten Bereich ändern die Moleküle ihre Schwingungszustände durch Absorption der Strahlung. Viele funktionelle Gruppen organischer Moleküle weisen charakteristische Schwingungen auf, die definierten Bereichen des Spektrums entsprechen. Viele Schwingungen sind dabei charakteristisch für bestimmte funktionelle Gruppen. Es gibt jedoch auch Gerüstschwingungen, die das gesamte Molekül erfassen und charakteristisch für das gesamte Molekül sind. Gerüstschwingungen treten meist im Bereich $<1.500 \text{ cm}^{-1}$ auf.

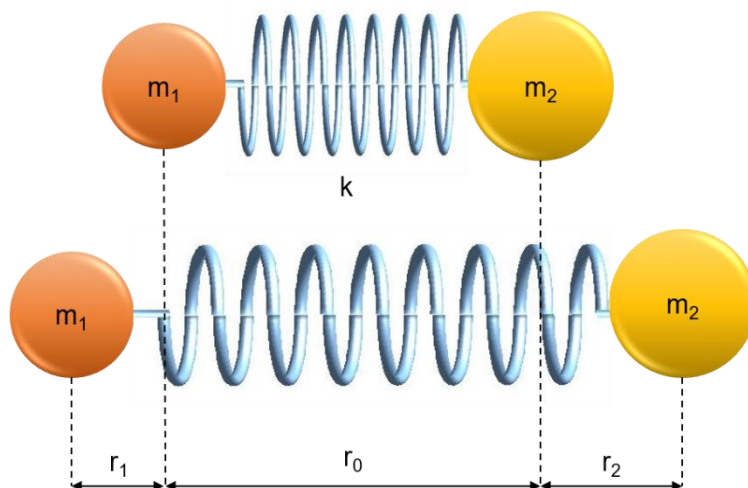


Abbildung 3.1 Hantelmodell nach dem *Hooke'schen* Gesetz für ein Molekül mit zwei Atomen. r_0 beschreibt den Gleichgewichtszustand, $\Delta r = r_1 + r_2$ die Auslenkung.

Die harmonische Schwingung einer Spiralfeder stellt ein einfaches Modell für Molekülschwingungen eines zweiatomigen Moleküls dar. Dabei gilt das *Hooke'sche* Gesetz:

$$K = -k \cdot \Delta r$$

Dabei ist K die Federspannung, k die Kraftkonstante, ein Maß für die Bindungsstärke, und Δr die Auslenkung.

Die Molekülschwingungen werden in zwei Arten unterteilt. Zum einen gibt es die Valenzschwingungen, welche Streckschwingungen des Moleküls darstellen. Zum anderen gibt es die Deformationsschwingungen, wobei der Bindungswinkel deformiert wird. Die Anzahl der Molekülschwingungen ist durch $3N-6$ Schwingungsfreiheitsgrade für gewinkelte Moleküle definiert. Bei linearen Molekülen gibt es $3N-5$ Schwingungsfreiheitsgrade, wobei N die Anzahl der Atome im Molekül angibt. Als Normalschwingung werden Schwingungen bezeichnet, die unabhängig vom restlichen Molekül angeregt werden können. Valenzschwingungen treten bei höheren Energien auf als Deformationsschwingungen, da größere Energiebeträge zur Anregung dieser Schwingungsart erforderlich sind. Somit treten Deformationsschwingungen vor allem bei kleineren Wellenzahlen auf.

Bei dem Fourier-Transform-Spektrometer wird mit Hilfe eines halbdurchlässigen Spiegels polychromatisches Licht der Strahlungsquelle in zwei Strahlen geteilt. Nach Reflexion an einem festen Spiegel und einem beweglichen Spiegel weisen die Strahlen einen variierenden Wegunterschied auf, abhängig von der Position des beweglichen Spiegels. Auf diese Weise kann eine zeitabhängige gegenseitige Abschwächung sowie Verstärkung im Nachhinein wieder vereinter Lichtstrahlen erzeugt werden. Auf diese Weise wird ein Interferenzmuster erzeugt, welches eine Funktion der spektralen Zusammensetzung des Lichts darstellt. Bei Auftreffen des modulierten Lichtes auf eine absorbierende Probe werden Bereiche absorbiert, sodass sich die Form des Interferogramms ändert. Die aufgenommenen Interferogramme von Substanz- und Vergleichsprobe werden subtrahiert, sodass man ein Differenz-Interferogramm erhält. Mit Hilfe der Fourier-Transformation wird das Differenz-Interferogramm im Anschluss in ein Banden-Spektrum umgerechnet. Die ATR-Spektroskopie (abgeschwächte Totalreflexion, engl. *attenuated total reflexion*) stellt eine spezielle Messtechnik in der IR-Spektroskopie dar, die für Probenmaterial verwendet wird, welches zu dick ist oder zu stark absorbiert. Grundlage für diese Art der Infrarot-Spektroskopie ist die Totalreflexion. Eine Totalreflexion ist nur möglich, wenn der Brechungsindex n_1 von Material 1 optisch

dichter ist als der Brechungsindex $n_2 \gg n_1$ von Material 2, sodass innere Reflexion erfolgt und der Einfallswinkel zwischen dem Grenzwinkel für die Totalreflexion und 90° liegt. Dies entspricht einer Reflexion mit streifendem Lichteinfall. Die IR-Strahlung dringt nur zu einem Bruchteil der Wellenlänge in die Probe ein. Bei der abgeschwächten Totalreflexion handelt es sich bei dem einfallenden Licht um infrarote Strahlung und bei dem optisch weniger dichten Material 2 um eine Verbindung, die in diesem Bereich absorbiert, sodass die Intensität der totalreflektierten Strahlung in Abhängigkeit von der Frequenz verringert wird. In der ATR-Spektroskopie werden für die Untersuchung von Feststoffen und Pulvern Einzelreflexions-Diamant-Platten als optisch dichteres Material verwendet. Mit Hilfe eines Saphirstempels wird das Probenmaterial fest auf die Oberfläche der Diamant-ATR-Einheit gepresst.^[126-127, 131]

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Die FT-IR-Spektren wurden mit einem Bruker Alpha-Platinum FTIR mit Probenaufnahme für abgeschwächte Totalreflexion (ATR) aufgenommen. Die Proben wurden mit 24 bzw. 50 Scans im Bereich von 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} vermessen. Zum Vermessen der Proben wurden diese zuvor getrocknet.

3.1.4 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie ist eine spektroskopische Methode bei der die Emission von Strahlung gemessen wird. Fluoreszenz beschreibt das Phänomen, dass nach dem Abschalten der anregenden Strahlung die spontan emittierte Strahlung nur noch wenige Nanosekunden anhält.

Die elektronische Anregung kommt bei der Fluoreszenz durch verschiedene Anregungszustände der Elektronen im Molekül zustande. Der elektronische Übergang erfolgt nach dem sog. *Franck-Condon*-Prinzip. Dieses Prinzip basiert auf der *Born-Oppenheimer*-Näherung. So ist die Elektronenbewegung schnell im Vergleich zur Bewegung der Kerne, was auf der Tatsache beruht, dass die Elektronen im Vergleich zu den Kernen leichter sind. Dieses wird durch senkrechte Übergänge im Energiediagramm vom Grundzustand zum ersten angeregten Zustand veranschaulicht. Dieser elektronische Übergang findet so schnell statt, dass sich der Kernabstand während der Anregung nicht ändert. Das Molekül verweilt eine bestimmte Zeit lang nach der Absorption (Anregung) im angeregten Zustand. Die Zeit, die das Molekül in diesem Zustand verbleibt, wird als Lebensdauer bezeichnet.

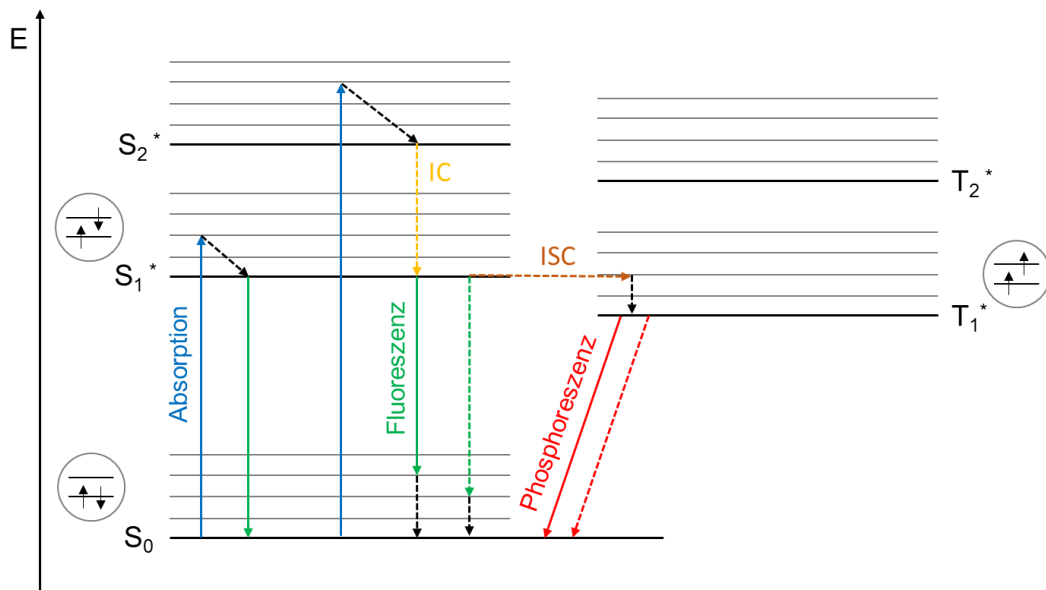


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung des Jablonski-Diagramms zur Verdeutlichung der Übergänge der Elektronen bei Anregung durch Licht. Der Grundzustand ist mit S_0 bezeichnet, während die angeregten Zustände mit einem * markiert sind. Durch Absorption eines Photons kann ein Elektron in einen angeregten Zustand angehoben werden (Absorption, blau). Danach kann es strahlend über Fluoreszenz (grün) oder Phosphoreszenz (rot) oder nichtstrahlend (gepunktet) in den Grundzustand zurückkehren. Um Phosphoreszenz zu erhalten, muss das Elektron über *intersystem crossing* (ISC, orange) in den Triplettzustand gelangen. Über innere Konversion (IC, engl. *internal conversion*, gelb) gelangt das Elektron in den elektronischen Grundzustand des angeregten Zustands. In Anlehnung an ^[132].

Befindet sich das Molekül im angeregten Zustand, so kann es über verschiedene Wege wieder in den Grundzustand zurückkehren. Für eine Rückkehr des Moleküls vom angeregten Zustand in den Grundzustand ist die Emission von Energie durch Lumineszenz möglich. Das Molekül im angeregten Zustand kann die Schwingungsenergie strahlungslos an seine Umgebung abgeben. Erreicht das Molekül den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes, kann es unter Emission von Strahlung in den Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes wechseln. Hierbei wird Fluoreszenz-Strahlung frei. Die zweite Möglichkeit ist die Emission von Energie durch Phosphoreszenz. Das Molekül wechselt unter Spinumkehr in den Triplett-Zustand. Dieses wird als *intersystem crossing* (ISC) bezeichnet. Auch hier wird unter strahlungsloser Abgabe von Energie der unterste Schwingungszustand des Triplett Zustandes erreicht. Unter Aussendung von Phosphoreszenz-Strahlung geht das Molekül in einen Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes über. Zudem kann die Energie strahlungslos abgegeben werden. Hierbei wechselt das Molekül zunächst vom untersten Schwingungszustand des angeregten Zustandes in einen höheren Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands. Dieses wird auch als innere Umwandlung oder *internal conversion* (IC) bezeichnet. Die Energie wird hierbei nach

und nach als Wärme abgegeben, bis das unterste Niveau der Schwingung im Grundzustand erreicht ist.

Die Emission der Fluoreszenz-Strahlung erfolgt bei höheren Wellenlängen als die Absorption. Die Änderung zwischen Emissionswellenlänge und Anregungswellenlänge wird auch als *Stokes-Shift* bezeichnet. Dieses ist durch die Tatsache begründet, dass ein Teil der Anregungsenergie wie oben beschrieben an die Umgebung abgegeben wird und somit die Energie der Emissionsstrahlung geringer ist als die Anregungsstrahlung.

Das Probenmaterial wird mittels einer speziellen Küvette in den Strahlengang gebracht. Die Küvette ist dabei durchlässig für die entsprechenden Wellenlängen. Das Licht wird mit einer Xenon-Blitzlampe erzeugt, und die auf die Probe gestrahlte Anregungswellenlänge wird mit Hilfe eines Monochromators erzeugt. Streulicht wird durch optische Gitter abgeschirmt. Die Detektion der von der Probe emittierten Fluoreszenzstrahlung erfolgt in einem Winkel von 90°. In einem Winkel von 90° zum einfallenden Strahl befindet sich daher hinter der Probe ein Photomultiplier, der hinter einen zweiten Monochromator geschaltet ist.^[29, 125, 133]

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Die fluoreszenzspektroskopischen Aufnahmen wurden mit dem Fluoreszenzspektrophotometer *Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer* der Firma *Agilent Technologies* aufgenommen. Zur Messung wurden Küvetten aus SUPRASIL®-Quarzglas der Firma Hellma Analytics mit einer Schichtdicke von 1 cm und einem Probenvolumen von 3,5 mL verwendet.

3.1.5 Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenz-Spektroskopie (PL, engl. *photoluminescence spectroscopy*) dient sowohl zur Bestimmung der intrinsischen als auch der defektbedingten elektronischen Übergänge in Halbleitern sowie Isolatoren. Als Photolumineszenz wird die resultierende Emission bezeichnet, die entsteht, wenn das Probenmaterial mit elektromagnetischer Strahlung höherer Energie bestrahlt wird. Diese Emission kann dabei sowohl die Fluoreszenz als auch die Phosphoreszenz darstellen. Diese Spektroskopie basiert auf den gleichen Grundlagen wie die Fluoreszenzspektroskopie. Durch Photonenabsorption werden in der Probe angeregte Energiezustände erzeugt. Ebenso wie bei der Fluoreszenzmikroskopie können die Moleküle, die sich im angeregten Zustand befinden, durch spontane

Emissionsstrahlung von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz wieder den Grundzustand erreichen. Die so emittierten Photonen werden detektiert und lassen Rückschlüsse auf die energetischen Eigenschaften des untersuchten Materials zu.

Bei Halbleitern geben die emittierten Photonen Aufschluss über defektbedingte oder intrinsische elektronische Übergänge. Die Anregung erfolgt bei der PL-Spektroskopie mit definierten Wellenlängen im Bereich des ultravioletten Lichts. In den Halbleitern können die Elektronen aus dem Valenzband in das darüber liegende Leitungsband angehoben werden und als Exzitonen (Elektron-Loch-Paare) strahlend rekombinieren oder zunächst durch Relaxation in tiefer liegende angeregte Zustände gelangen, um im Anschluss zu rekombinieren. Durch Messung des emittierten Lichts über breite Wellenlängenbereiche kann die emittierte Strahlung als Funktion der Wellenlänge aufgetragen werden. Die spezifischen Emissionsmaxima geben Aufschluss über freie Exzitonen oder über Exzitonen, die an Störstellen gebunden sind. Bei der Photolumineszenz-Anregungs-Spektroskopie (PLE, engl. *photoluminescence excitation spectroscopy*) wird die Anregungswelle nicht wie bei der PL-Spektroskopie konstant gehalten, sondern kontinuierlich variiert. Allerdings wird bei dieser Spektroskopie im Gegensatz zur PL-Spektroskopie nur eine definierte Wellenlänge detektiert. Der Messaufbau entspricht der Fluoreszenzspektroskopie.^[121, 125, 134]

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Die PL-Messungen sowie PLE-Messungen wurden mit dem Fluoreszenzspektrometer *Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer* der Firma *Agilent Technologies* aufgenommen. Zur Messung wurde eine Mikro-Küvette aus Quarz SUPRASIL® der Firma *HellmaAnalytics* mit einer Schichtdicke von 1 cm und einem Volumen von 850 µL verwendet.

3.1.6 Photoelektronen-Spektroskopie mit UV-Licht

Die Photoelektronen-Spektroskopie mit UV-Licht oder Ultraviolettphotoelektronen-Spektroskopie (UPS, engl. *ultraviolet photoelectron spectroscopy*) ist eine spezielle Methode der Photoelektronen-Spektroskopie. Bei der Photoelektronen-Spektroskopie (PES) wird der äußere Photoeffekt ausgenutzt, bei dem Photoelektronen mit Hilfe von elektromagnetischer Strahlung aus dem Festkörper gelöst werden. Durch Analyse der kinetischen Energie dieser herausgelösten Elektronen lassen sich Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung sowie die elektronische Beschaffenheit des Festkörpers ziehen. Aus der kinetischen

Energie E_{kin} kann außerdem die Bindungsenergie der Elektronen E_{B} bei bekannter Photonenenergie $h\nu$ bestimmt werden.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}}$$

Bei der Ultraviolettphotoelektronen-Spektroskopie werden zur Anregung der Elektronen Photonen aus dem ultravioletten Bereich genutzt. Der Prozess der Photoelektronen-Spektroskopie kann in drei Schritte aufgeteilt werden. Im ersten Schritt findet die Photoionisation statt. Das Photon wird absorbiert und ein Elektron wird angeregt. Das angeregte Elektron bewegt sich im zweiten Schritt durch die Probe in Richtung der Oberfläche, wo es im dritten Schritt durch die Oberfläche austritt. Im Ultrahochvakuum kann das Elektron nun detektiert werden. Die Ultraviolettphotoelektronen-Spektroskopie ist in der Lage, aufgrund der eingesetzten Energie der Photonen Elektronen aus dem Valenzband anzuregen. Diese Spektroskopie besitzt eine relativ hohe Sensitivität, ein hohes Auflösungsvermögen und wird zur Analyse der Valenzband-Eigenschaften genutzt.

Die Messungen finden im Ultrahochvakuum statt. Typischerweise sind in einer Photoemissions-Apparatur zwei Lichtquellen (für UV-Licht sowie Röntgenlicht) verbaut. Zudem gibt es noch eine Elektronenkanone mit vorgeschalteter Elektronenoptik, die die Elektronen fokussiert. Auf diese Weise können *Auger*-Elektronen gemessen werden. Es kann außerdem die Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. *electron energy-loss spectroscopy*, EELS) durchgeführt werden. Des Weiteren gibt es einen Energieanalysator, gefolgt von einem Elektronendetektor. Die Anzahl der Elektronen wird digital gezählt und per Programm ausgewertet.^[109, 135-136]

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Die UPS-Messungen in dieser Arbeit wurden am Aufbau eines ULVACPHI VersaProbe II durchgeführt. Die zur Anregung genutzte, monochromatische UV-Strahlung besitzt eine Energie von $h\nu = 21,22 \text{ eV}$, und wurde mittels der Heliumplasma-Quelle UVS 40A-PS der Firma Prevac erzeugt. Der Strahldurchmesser beträgt etwa 1 mm. Aus den UPS-Messungen lässt sich die Austrittsarbeit des Material sowie die energetische Lage der Valenzbandoberkante bestimmen. Die Messungen wurden von Herrn Dr. Ulrich Hagemann im DFG-Gerätezentrum ICAN im NETZ durchgeführt.

3.2 Mikroskopische Methoden

Neben spektroskopischen Methoden sollen die mikroskopischen Methoden vorgestellt werden. Dabei werden die Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronen-mikroskopie sowie die Konfokalmikroskopie vorgestellt. Alle Mikroskopie-Arten dienen zur Darstellung der Probe. Die Rasterelektronenmikroskopie sowie die Konfokalmikroskopie können dabei die Oberflächentopografie der Probe abbilden. Mit der Transmissionselektronen-mikroskopie kann zudem die innere Struktur der Probe dargestellt werden.

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird zur Bildgebung der Oberflächentopografie einer Probe verwendet, wobei Strukturen bis in den unteren Nanometer-Bereich abgebildet werden können. Zur Abbildung der Probe wird ein Elektronenstrahl zeilenförmig über die Oberfläche gerastert. Die Elektronen werden hierzu thermisch aus einer Glühkathode emittiert, welche beispielsweise aus einem Wolfram-Haarnadelfilament besteht und von einem Wehnelt-Zylinder umgeben ist. Durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung in der Größenordnung von 200 V bis 50 kV werden die Elektronen in Richtung der Probenoberfläche beschleunigt. Gebündelt wird der Elektronenstrahl durch elektromagnetische Linsen, sogenannte Kondensorlinsen, und mit einem Durchmesser von 1 nm bis 10 nm auf die Probenoberfläche fokussiert. Ablenkspulen erzeugen ein Magnetfeld, mit dem der Elektronenstrahl in kontrollierter Weise über die Probenoberfläche gerastert werden kann. Die Messung erfolgt im Hochvakuum, damit keine Wechselwirkung der Elektronen mit Gasmolekülen stattfinden kann. Ist die Probe nichtleitend, so muss diese gesputtert werden. Hierzu wird ein gut leitender Stoff wie Gold oder Palladium auf der Probenoberfläche abgeschieden, sodass die Probenoberfläche leitend wird.

Bei Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen. Die wichtigsten Wechselwirkungen mit der Probe sind die Rückstreuелеktronen, die Sekundärelektronen sowie die charakteristische Röntgenstrahlung.

Die Rückstreu- sowie die Sekundärelektronen sind die wichtigsten bildgebenden Signale. Die Rückstreuелеktronen sind zurückgestreute Primärelektronen, die durch elastische Streuung der Elektronen mit den Atomkernen der Probenatome entstehen. Sekundärelektronen hingegen entstehen durch Wechselwirkung der Elektronen mit

den Hüllenelektronen der Probenatome. Ein Detektor registriert die austretenden Sekundärelektronen, ein weiterer die Rückstreuielektronen. So entsteht das REM-Kontrastbild durch die zeilenweise Aufzeichnung der Signale. Der Intensitätswert gibt dabei den Kontrast für jeden einzelnen Bildpunkt wieder.

Die charakteristische Röntgenstrahlung wird in der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDA, engl. *energy dispersive X-ray analysis*, EDX) zur Charakterisierung sehr dünner Schichten sowie zur Analyse der oberflächennahen Bereiche von Festkörpern verwendet. Dabei liegt die Informationstiefe bei einigen Mikrometern. Die Probe emittiert Röntgenstrahlung, die elementspezifisch ist, durch Wechselwirkung mit den Elektronen der Probe. Dabei stoßen Primärelektronen Elektronen aus den kernnahen Schalen der Probenatome heraus. In die so entstehenden Lücken können nun Elektronen aus Elektronenschalen fallen, welche weiter vom Atomkern entfernt sind. Die Energiedifferenz, die hieraus resultiert, wird als Röntgenquant (Photon) emittiert und der Energieinhalt wird gemessen. Die Spektrallinien im Röntgenspektrum lassen Rückschlüsse auf die enthaltenen Elemente sowie die relative Zusammensetzung der Probe zu.^[137-139]

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Die REM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurden mit einem ESEM Quanta 400 FEG der Firma FEI aufgenommen. Proben, die zuvor lyophilisiert wurden, wurden als Feststoff auf ein Kohlepad aufgebracht. Proben von Dispersionen wurden auf einem Silicium-Wafer aufgetropft und an der Luft getrocknet. Nichtleitende Proben wurden mit einer Au/Pd-Legierung bedampft. Die REM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurden von Herrn Smail Boukercha, von Frau Ursula Giebel sowie von Frau Dr. Kateryna Loza angefertigt.

3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist ebenso wie die Rasterelektronenmikroskopie eine Methode zur Abbildung von Strukturen im Nanometer-Bereich. Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird die Probe mit einem Elektronenstrahl zur Abbildung der inneren Struktur durchstrahlt, während in der Rasterelektronenmikroskopie die Oberflächentopografie abgebildet wird.

Wie bei der Rasterelektronenmikroskopie werden die Elektronen aus einer Glühkathode, z.B. aus Wolfram, thermisch emittiert. Durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung von 80 kV bis 400 kV werden die Elektronen innerhalb

eines Hochvakuums zur Anode hin beschleunigt. Die beschleunigten Elektronen werden durch elektromagnetische Kondensorlinsen gebündelt und auf das Objekt fokussiert. Die Wellenlänge der Elektronenstrahlung kann mit der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Dabei ist λ die Wellenlänge, h das *Planck'sche* Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s), m die Teilchenmasse und v die Geschwindigkeit des Elektrons. So besitzt ein Elektron mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV eine Wellenlänge von 0,0043 nm. Wird die Beschleunigungsspannung erhöht, werden die Wellenlängen der Elektronen kleiner. Somit können sehr kleine Strukturen abgebildet werden. Das Auflösungsvermögen eines herkömmlichen Elektronenmikroskops wird jedoch durch Linsenfehler begrenzt, sodass Strukturen bis zu einer Größe von minimal 0,2 nm dargestellt werden können. Mittlerweile können die Linsenfehler jedoch korrigiert werden, wodurch ein Auflösungsvermögen von <0,1 nm möglich ist.

Der Elektronenstrahl durchdringt die Probe, wobei die Elektronen teilweise gebeugt werden. Die Intensität der gebeugten Elektronen ist eine Funktion aus der Elektronendichte sowie der Schichtdicke der Probe. Neben der Beugung tritt elastische sowie inelastische Streuung der Elektronen durch Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe auf. Bei der elastischen Streuung tritt der Elektronenstrahl mit den Atomkernen des Präparates in Wechselwirkung, es kommt zu keinem nennenswerten Energieverlust. Bei der inelastischen Streuung hingegen tritt eine Wechselwirkung mit den Elektronen der Probe ein, sodass ein Energieverlust eintritt. Diese Streueffekte sowie die Beugung sind verantwortlich für den Bildkontrast. Daher ist es wichtig, dass die Probe sehr dünn ist und Elektronen diese transmittieren können. Zur Abbildung der inneren Struktur der Probe werden die Elektronen detektiert, die die Probe durchdrungen haben.^[137-139]

Eine Sonderform der Transmissionselektronenmikroskopie stellt die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM, engl. *scanning transmission electron microscopy*) dar. Durch das Abrastern der Probe gilt das STEM auch als Unterform der Rasterelektronenmikroskopie, allerdings gleicht die Messmethode dem Transmissionselektronenmikroskop. Beim STEM wird wie beim TEM die Probe durchstrahlt, also in Transmission gemessen. Durch Kombination mit weiteren Messtechniken, wie z.B. dem EDX, ist es möglich, dass die lokale Verteilung der

Elemente in der Probe durch gleichzeitiges Messen des EDX und Abrastern der Probe bestimmt wird. Dieses wird auch als EDX-Mapping bezeichnet.^[140]

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Die STEM-Aufnahmen der ZnO-Nanopartikel in dieser Arbeit wurden mit einem JEOL JEM-2200FS im Mikroskopiezentrum am NanoEnergieTechnikZentrum (NETZ) im ICAN angefertigt. Die Dispersionen wurden ausreichend verdünnt und auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz aufgebracht. Die Zinkoxid-Dispersion wurde auf eine Konzentration von etwa $3,5 \text{ mg mL}^{-1}$ verdünnt. Die Trocknung erfolgte an Luft. Die Aufnahmen wurden von Dr. Christian Liebscher angefertigt.

Die STEM-Aufnahmen der Gold-Nanopartikel in dieser Arbeit wurden mit einem FEI Titan 80-300 Rastertransmissionselektronenmikroskop durchgeführt, ausgestattet mit einer sphärischen Aberrationskorrektur sowie einem Elektronenmonochromator und einem nachgeschalteten Energiefiltersystem. Die Dispersionen wurden ausreichend verdünnt und auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz aufgebracht und getrocknet. Die Aufnahmen wurden von Frau Dr. Kateryna Loza im Ernst-Ruska Zentrum im Forschungszentrum Jülich angefertigt.

3.2.3 Konfokalmikroskopie

Die Konfokalmikroskopie wird zur Messung der Oberflächenrauheit/-topographie sowie zur Schichtdickenmessung verwendet. Die Konfokalmikroskopie stellt eine spezielle Form der Lichtmikroskopie dar. Bei dieser Mikroskopie-Art wird nicht das gesamte Objekt beleuchtet, sondern zu jedem Zeitpunkt nur ein bestimmter Punkt. Die Beleuchtung muss daher über die gesamte Oberfläche gefahren werden, sodass das Bild durch Abrastern der Probe entsteht. Zur Erzeugung des Bildes wird Licht aus einer LED-Lichtquelle zunächst durch eine Lochscheibe (engl. *Pinhole*) fokussiert, um auf diese Weise einen punktförmigen Lichtstrahl zu erzeugen. Das so fokussierte und durch ein Objektiv auf die Probe gelenkte Licht wird von der Oberfläche reflektiert. Das reflektierte Licht tritt wiederum durch das Objektiv und die Lochscheibe, und wird über den Strahlenteiler auf die CCD-Kamera gelenkt. Vor der CCD-Kamera befindet sich eine zweite Lochscheibe, die Lichtstrahlen, welche nicht im Fokus liegen, ausblendet. Der beleuchtete Punkt der Probe sowie der Punkt in der Mitte der zweiten Lochblende sind konfokal zueinander, stehen also gleichzeitig im Fokus.^[141-142]

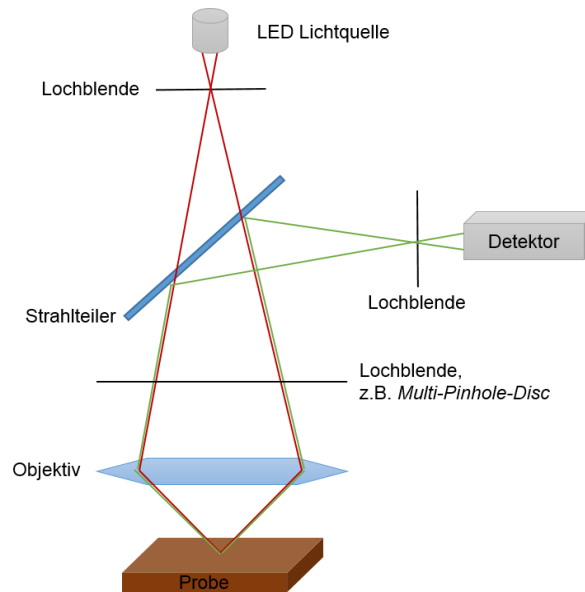


Abbildung 3.3 Schematischer Aufbau eines Konfokalmikroskops.

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Für die konfokalmikroskopischen Aufnahmen wurde ein Konfokalmikroskop μ surf custom der Firma Nanofocus verwendet. Bei diesem Konfokalmikroskop kommt anstelle einer einfachen Lochblende eine sog. *Multi-Pinhole Disc* zum Einsatz, die rotiert wird. Auf dieser Lochblende befinden sich in bestimmter Anordnung viele *Pinholes*, die eine vollständige Oberflächenaufnahme erlauben. Zudem ist das Objektiv mit einem Piezoversteller gekoppelt. Für jeden beleuchteten Punkt auf der Probenoberfläche wird eine gauß-förmige Fokus-Intensitätsverteilung erhalten, welche die Gerätesoftware in 3-dimensionale Oberflächentopographien oder einzelne Höhenprofile umrechnen kann. Dieses Konfokalmikroskop erreicht bei 100-facher Vergrößerung der Oberfläche eine laterale Auflösung von etwa $0,2\ \mu\text{m}$ und eine vertikale Auflösung von bis zu $1\ \text{nm}$. Diese Aufnahmen wurden in der Arbeitsgruppe von Frau Dr. Ekaterina Nannen angefertigt.

3.3 Weitere Methoden

Die weiteren Methoden, die hier vorgestellt werden, dienen zur umfassenden Analyse der Proben. Dabei kommen Methoden wie z.B. die Dynamische Lichtstreuung zum Einsatz, um den hydrodynamischen Durchmesser der Partikel in Dispersion zu bestimmen. Über das Zetapotential kann zudem die Ladung der Oberfläche bestimmt werden. Die Elementaranalyse dient zur Bestimmung der Zusammensetzung der Probe. Mit Hilfe einer thermogravimetrischen Analyse kann unter anderem der organische Anteil der Probe bestimmt werden. Die Röntgenpulverdiffraktometrie kann zudem bei Aufklärung der Struktur und der Kristallitgröße der dargestellten Partikel helfen.

3.3.1 Dynamische Lichtstreuung und Zetapotential

Mit der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) lässt sich die Größenverteilung von Partikeln und Makromolekülen in Dispersion bestimmen. Die Grundlage der DLS knüpft an das Doppler-Prinzip an. Beim Doppler-Effekt wird die Frequenz eines sich bewegenden Senders zu höheren oder tieferen Frequenzwerten verschoben, je nachdem, ob sich der Sender auf den Empfänger- zu oder vom Sender fortbewegt. Kolloidale Partikel bewegen sich aufgrund der *Brown'schen* Molekularbewegung zufällig auf den Sender zu oder von ihm weg, und das Licht wird an den Partikeln über *Rayleigh*-Streuung gestreut. Die Geschwindigkeit der Bewegung ist abhängig von ihrer Größe. In die Probe wird monochromatisches Licht eines Lasers eingestrahlt, und das Streulicht wird detektiert. Durch die Molekularbewegung der Partikel kommt es zu Änderungen der Intensität der Streustrahlung. Diese Intensitätsfluktuationen werden mit Hilfe eines Photodetektors registriert. Hieraus ergibt sich die Diffusionsgeschwindigkeit der Partikel. Da sich in einer Dispersion große Partikel langsamer als kleine Partikel bewegen, ist die Diffusions-geschwindigkeit abhängig von der Größe der Partikel. Durch Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit kann über die *Stokes-Einstein*-Beziehung der hydrodynamische Radius der Partikel berechnet werden:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H}$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient, k die Boltzmann-Konstante ($1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T die Temperatur, η die Viskosität des Dispersionsmediums und R_H der hydrodynamische Radius.

Die *Stokes-Einstein*-Beziehung geht von sphärischen Partikeln aus. Die Auswertung erfolgt über eine Autokorrelationsfunktion. Mit Hilfe der Kumulantenmethode lassen sich die durchschnittliche Größe (*z-Average*) und die Breite der Größenverteilung auf Basis der *Stokes-Einstein*-Beziehung bestimmen. Die Breite der Größenverteilung, auch als Polydispersitätsindex (PDI) bezeichnet, macht eine Aussage über die Dispersität von kolloidalen Systemen. In streng monodispersen Systemen nimmt der PDI den Wert Null an. Bei Werten unter 0,3 kann man von einem monodispersen System sprechen, ab einem Wert von 0,5 spricht man von polydispersen Systemen.

Die Intensitätsverteilung der Partikel wird unter Annahme von Rayleigh-Streuung berechnet. Daher liegt eine Abhängigkeit der Streulichtintensität I vom Partikeldurchmesser zur sechsten Potenz vor:

$$I = \frac{I_0}{R^2} \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{d}{2} \right)^6$$

I ist die Lichtintensität nach dem Bestrahlen der Probe, I_0 die eingestrahlte Lichtintensität. R ist der Abstand zwischen Sphäre und Lichtquelle, Θ der Streulichtwinkel und n der Brechungsindex der Sphäre. d stellt den Durchmesser des sphärischen Partikels dar.^[25, 39-40]

Das Zetapotential stellt ein Maß für die Stabilität von elektrostatisch stabilisierten kolloid-dispersen Systemen dar und wird experimentell über die elektrophoretische Mobilität der Partikel in Dispersion bestimmt. Ist der Betrag dieses Potentials größer als ± 30 mV, so gilt eine Dispersion als elektrostatisch stabil. Zur Messung der elektrophoretischen Mobilität der Partikel in Dispersion wird an die Elektroden der Messzelle eine Wechselspannung angelegt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel wird wie bei der Dynamischen Lichtstreuung über das Streulicht eines Lasers mit Hilfe eines Photodetektors in einem konstanten Winkel gemessen. Das gestreute Licht der im elektrischen Feld bewegten Teilchen erfährt durch die Bewegung eine Frequenzänderung. Die elektrophoretische Mobilität hängt mit der Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel und der angelegten Feldstärke zusammen:

$$U_E = \frac{v}{E}$$

Dabei stellt U_E die elektrophoretische Mobilität dar, v die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel und E die elektrische Feldstärke.

Mit Hilfe der *Henry*-Gleichung kann das Zetapotential aus der elektrophoretischen Mobilität bestimmt werden:

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(\kappa\alpha)}{3\eta}$$

mit der Dielektrizitätskonstante ε , dem Zetapotential ζ und der *Henry*-Funktion $f(\kappa\alpha)$. Die *Henry*-Funktion gibt dabei das Verhältnis zwischen der Dicke der Doppelschicht und dem Partikelradius an, mit der Debyelänge κ und dem Partikelradius α . Die *Henry*-Funktion wird bei Messung des Zetapotentials in wässrigen Medien mit Elektrolytkonzentrationen von mehr als $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ auf den Wert von 1,5 gesetzt. Dieses wird als *Smoluchowski*-Näherung bezeichnet. Besitzt das Medium, in dem die Partikel dispergiert vorliegen, jedoch eine niedrigere Dielektrizitätskonstante als Wasser, so wird die *Hückel*-Näherung genutzt, bei der der Wert der *Henry*-Funktion auf einen Wert von 1,0 festgelegt wird.^[25, 29, 39]

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Die Partikelgrößenverteilungen sowie die Zetapotentiale wurden mit dem Zetaziser Nano ZS ZEN 3600 der Firma Malvern bestimmt. Der „Nano ZS“ arbeitet mit einem 4 mW He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm, und einem Detektionswinkel von 173°. Die Proben wurden bei 25°C in Einweg-Küvetten zur Zetapotential-Messung vermessen. Die messbaren Partikelgrößen liegen in einem Bereich von 0,6 nm bis 6 µm.^[39]

3.3.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse (EA) wird zur Analyse der chemischen Zusammensetzung einer Verbindung eingesetzt. Dabei können die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bestimmt werden. Zur Analyse wird eine bekannte Menge der Analysensubstanz im Verbrennungsofen unter Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Kohlenstoff wird zu Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid oxidiert, während Wasserstoff in Form von Wasser und Stickstoff in Form von Stickoxiden sowie elementarem Stickstoff freigesetzt werden. Sauerstoff wird in Kohlenstoffdioxid und Schwefel in Schwefeldioxid umgewandelt. Kohlenstoffmonoxid und Stickoxide werden an einem Kupferoxyddraht vollständig zu Kohlenstoffdioxid bzw. elementarem Stickstoff oxidiert. Die entstandenen Gase werden chromatographisch getrennt und mit einem Leitfähigkeitsdetektor quantifiziert. Die Elementzusammensetzung wird in Massenprozenten angegeben.^[129]

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Die in dieser Arbeit durchgeführten CHNSO-Analysen wurden mit einem EURO EA Elemental Analyzer der Firma EURO VECTOR durchgeführt. Die Analysen wurden im Labor für Mikroanalytik der Fakultät für Chemie an der Universität Duisburg-Essen von Frau Veronika Hiltenkamp, Frau Kerstin Brauner sowie Herrn Robin Meya durchgeführt.

3.3.3 Gefriertrocknung

Bei der Gefriertrocknung, auch Sublimationstrocknung oder Lyophilisation genannt, handelt es sich um eine schonende Methode zur Trocknung von empfindlichen Stoffen wie z.B. Biomolekülen. Bei der Gefriertrocknung wird das Prinzip der Sublimation verwendet. Dabei wird unter Hochvakuum das Lösungsmittel aus einer gefrorenen Probe sublimiert, ohne dass eine Verflüssigung der Probe eintritt. Bei Wasser ist eine Sublimation bei Drücken kleiner 6,09 mbar sowie Temperaturen kleiner als 0,01 °C möglich.^[25, 143-144]

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Die Trocknung der Partikel wurde mit einer Gefriertrocknungsanlage Alpha 2-4 LSC der Firma Christ durchgeführt.

3.3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. *X-ray diffraction*, XRD) wird zur Charakterisierung und Feinstrukturuntersuchung von kristallinen Substanzen angewandt, indem monochromatische Röntgenstrahlung an dem Kristallgitter bzw. dessen Netzebenen gebeugt wird. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt in einem Bereich von 0,01 nm bis 10 nm und entspricht somit der Größenordnung der Atomabstände im Gitter. Trifft Röntgenstrahlung auf eine Probe, so wird diese gebeugt, wobei die Beugung zu einer destruktiven oder einer konstruktiven Interferenz führen kann. Bei konstruktiver Interferenz überlagert sich die Strahlung, und es wird ein Signal aufgenommen. Die *Bragg'sche* Gleichung beschreibt die Bedingungen, unter denen eine konstruktive Interferenz auftritt:

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta$$

Dabei stellt n die Ordnung des Beugungsmaximums dar. λ ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Netzebenenabstand und Θ wird als *Bragg-Winkel* oder *Glanzwinkel* bezeichnet.

Konstruktive Interferenz kann nur eintreten, wenn n eine ganze Zahl darstellt, andernfalls löscht sich die Strahlung aus. Dieses wird als destruktive Interferenz bezeichnet. Bei konstruktiver Interferenz treffen Sekundärstrahlen mit einem Gangunterschied von einer Wellenlänge aufeinander, sie sind also in gleicher Phase und verstärken sich gegenseitig.

Beugungsmaxima werden nur in bestimmten Winkeln aufgezeichnet. Diese Winkel werden von einem Detektor registriert. In einem Diffraktogramm werden die registrierten Intensitäten in Abhängigkeit vom *Bragg-Winkel* 2Θ aufgetragen. Beugungsmaxima sind charakteristisch für eine kristalline Substanz, weshalb sowohl die Zusammensetzung als auch die Phase einer unbekannten Probe anhand eines Diffraktogrammes bestimmt werden können. Die Reflexe, die in einem Diffraktogramm auftreten, werden mit zunehmender Kristallinität der Probe schmaler. Im Allgemeinen gilt: je weniger kristallin eine Probe ist, desto breiter und undeutlicher werden die Signale. Eine röntgenamorphe Substanz verfügt über keine Fernordnung, lediglich über eine Nahordnung. Dieses hat zur Folge, dass man lediglich einen breiten Reflex erhält.

Eine Ausnahme stellen nanokristalline Proben dar, bei denen aufgrund der Größe der Partikel die Reflexe verbreitert werden. In Nanokristallen steht nur eine begrenzte Anzahl an Netzebenen zur Verfügung, sodass auch für kleinere Winkelabweichungen die Bragg-Bedingung erfüllt wird. Daher ist der Verbreitung der Reflexe bei kleinen Kristallen stärker ausgeprägt. Über die *Scherrer-Gleichung* kann daher die Korngröße der Kristalle berechnet werden. Sind die Partikel monokristallin, so kann auf die Größe der Nanokristalle geschlossen werden.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta}$$

Dabei sind D die Korngröße, K ist ein dimensionsloser Formfaktor mit einem Wert von 0,9 und β die Halbwertsbreite (FWHM, engl. *full width half maximum*).

Als Röntgenstrahlung wird meistens Cu- K_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54 Å verwendet. Die Röntgenstrahlung wird unter einem definierten Winkel auf die Probe gestrahlt, und von der Probe unter bestimmten Winkeln mittels konstruktiver Interferenz gestreut. Als Detektor dient beispielsweise ein Szintillationszähler, welche

die winkelabhängige Intensitätsverteilung detektiert. Es resultiert ein charakteristisches Beugungsmuster, welches durch die Lage der Beugungsreflexe sowie der Intensität der Reflexe gekennzeichnet ist. Als Aufbau wird häufig die *Bragg-Brentano*-Anordnung gewählt (siehe Abbildung 3.4). Die Entfernung zur Probe der Röntgenröhre als auch des Detektors bleiben während der Messung konstant. Der Winkel wird variiert, indem sich die Röntgenröhre und der Detektor aufeinander zu bewegen. Auf diese Weise kann die Streuintensität in Abhängigkeit vom Winkel gemessen werden.^[109, 145-149]

Mittels *Rietveld*-Verfeinerung ist es möglich, eine Phasenanalyse, die Bestimmung von Gitterparametern sowie der Kristallitgrößen durchzuführen. Diese Methode ergibt dabei ein genaueres Ergebnis als die Kristallitgrößenbestimmung mittels *Scherrer*-Gleichung. Ein theoretisches Strukturmodell wird durch Ausgleichsrechnungen und Anpassungen von unterschiedlichen Parametern an das experimentell erhaltene Diffraktogramm angepasst. Dabei werden nicht einzelne Peaks, sondern alle Peaks eines Diffraktogramms gleichzeitig angepasst.^[147, 150]

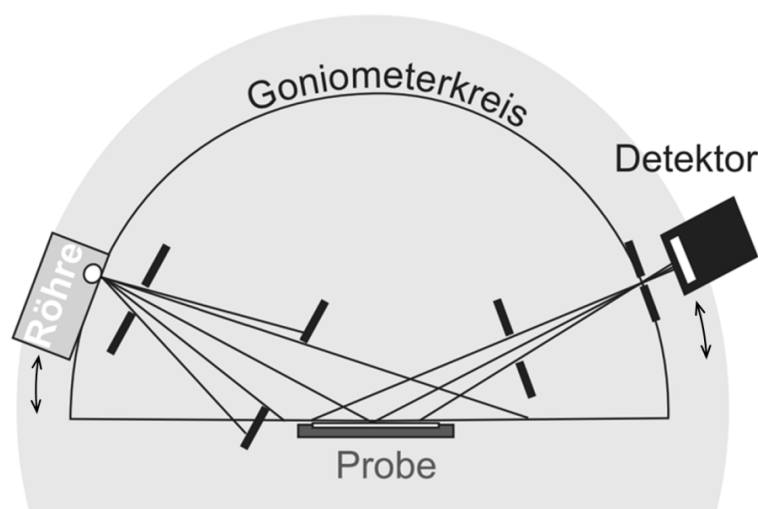


Abbildung 3.4 Schematische Zeichnung der *Bragg-Brentano*-Anordnung zur Messung von Röntgenpulverdiffraktogrammen.^[147]

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Bruker D8 ADVANCE mit Cu K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) über einen Bereich von 5 bis $90^{\circ} 2\theta$ in Reflexion aufgenommen. Als Detektor kommt ein LYNXEYE-Detektor zum Einsatz. Die Proben wurden auf Probenträgern aus Glas oder Silicium vermessen. Die Aufnahmen der Röntgenpulverdiffraktogramme wurden von Herrn Jürgen Gündel-Graber, Herrn Alexander Rostek sowie Herrn Kevin Pappert durchgeführt. Die *Rietveld*-Verfeinerung der Edelmetall-Nanopartikel wurde mit Hilfe der Software TOPAS 4.2

der Firma Bruker von Herrn Dr. Oleg Prymak am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Die *Rietveld*-Verfeinerung der Zinkoxid-Nanopartikel wurden von Herrn Dominik Andrzejewski mit Hilfe der Software MAUD durchgeführt.

3.3.5 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) beruht auf der Messung von Massenänderungen einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Massenänderungen können auf physikalischen oder chemischen Vorgängen wie Trocknung, Oberflächenreaktionen, Dehydratation, Zersetzung oder Oxidation beruhen. Eine definierte Menge der zu analysierenden Probe wird in einem Korund-Tiegel in einem Ofen unter Argon- bzw. Sauerstoff-Atmosphäre mit konstanter Heizrate erhitzt. Auf Grund der Temperatur-Erhöhung treten Massenänderungen der Probe auf, die mit Hilfe einer Mikrowaage registriert werden können. In einem Thermogramm werden diese Massenänderungen wiedergegeben und lassen Rückschlüsse auf die Probenzusammensetzung zu.^[151]

Gerätespezifikationen und Probenpräparation

Die thermogravimetrischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit einer STA 449 F3 Jupiter Thermowaage der Firma Netzsch durchgeführt.

4 Experimenteller Teil

4.1 Darstellung der Edelmetall-Nanopartikel

Für die Synthese der Edelmetall-Nanopartikel werden alle Glasgeräte vor Nutzung mit *aqua regia* ausgekocht. Im Anschluss wird der Kolben mehrmals mit destilliertem Wasser gespült, und nochmals mit Reinstwasser ausgekocht. Die Lagerung der Glasgeräte erfolgt im Trockenschrank.

4.1.1 Darstellung der Tetrachlorogoldsäure

Für die Synthese von Gold-Nanopartikel wird Tetrachlorogoldsäure HAuCl_4 eingesetzt. Zur Herstellung wird 99,98 %iges Gold in 10 mL *aqua regia* durch Erhitzen vollständig gelöst. Das *aqua regia* wird nahezu vollständig verdampft. Das verbliebene Volumen wird mit 10 mL konzentrierter Salzsäure aufgenommen und wiederum fast vollständig eingedampft. Dieses wird drei Mal wiederholt. Die eingeeengte Lösung mit HAuCl_4 wird anschließend mit Reinstwasser aufgenommen und auf 100 mL aufgefüllt. Die Goldkonzentration wird mittels AAS bestimmt und betrug $11,95 \text{ g L}^{-1}$ Gold, entsprechend 61 mmol L^{-1} HAuCl_4 -Lösung. Diese Lösung wird für die Synthesen mittels homogener Nukleation ohne weitere Verdünnung verwendet. Für die Synthesen mittels heterogener Nukleation wird die Lösung auf eine Konzentration von 50 mmol L^{-1} HAuCl_4 verdünnt.

4.1.2 Darstellung von Cetyltrimethylammoniumnitrat

Als Variation der Synthese zur Darstellung von elongierten Gold/Silber-Nanopartikeln soll der Einfluss des Bromid-Anions im Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) untersucht werden, indem als Tensid Cetyltrimethylammoniumnitrat eingesetzt wird. Da CTAB als Anion ein Bromid-Ion besitzt, und dieses mit Silber-Ionen einen schwerlöslichen Niederschlag bildet, soll das Bromid-Anion durch Fällung mit Silbernitrat gegen das Nitrat-Ion ausgetauscht werden. Zu 1 g ($2,74 \text{ mmol}$) CTAB in 4 mL Wasser werden 465 mg ($2,74 \text{ mmol}$) AgNO_3 in 2 mL Wasser gegeben. Dabei wird CTAB bei einer Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Es fällt Silberbromid, ein gelblicher Feststoff, aus, welcher abgetrennt werden kann, indem einige Tage gewartet wird. Silberbromid setzt sich am Boden ab, im Überstand befindet sich das Produkt,

welches getrocknet wird. Es entsteht Cetyltrimethylammoniumnitrat, im Weiteren bezeichnet als CTAN.

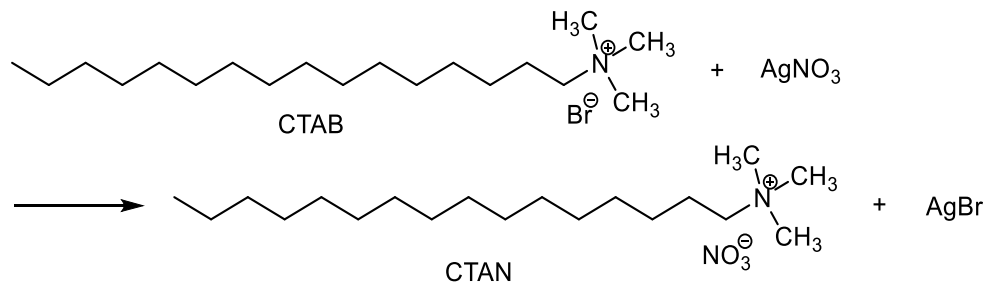


Abbildung 4.1 Reaktionsgleichung von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) zu Cetyltrimethylammoniumnitrat (CTAN).

Der resultierende Feststoff ist nach Trocknung weiß. Eine Analyse des Feststoffes erfolgt über die Messung eines IR-Spektrums, über Röntgenpulverdiffraktometrie sowie über C,H,N-Analyse.

4.1.3 Darstellung von elongierten Edelmetall-Nanopartikeln mittels heterogener Nukleation

Die Synthese der Edelmetall-Nanopartikel mittels homogener Nukleation erfolgt in Anlehnung an die beschriebene Synthese von *Park et al.*^[17]

Die Synthese der Nanopartikel erfolgt im Einhalskolben mit Magnetrührer im wässrigen Medium. Für die Herstellung der Keim-Dispersion werden zunächst 10 mL einer 0,1 M Lösung von CTAB (1 mmol, 364 mg) in Reinstwasser hergestellt, indem CTAB bei 30 °C im Wasserbad gelöst wird. Die Mischung aus CTAB in Wasser ist farblos und klar. Anschließend werden 50 µL einer 0,05 M HAuCl₄-Lösung (2,5 µmol) zu dieser Lösung gegeben. Die Mischung wird orange. Bei Zugabe von 600 µL einer 0,01 M eiskalten NaBH₄-Lösung (6 µmol) wird die Mischung stark gerührt. Nach Zugabe des Reduktionsmittels wird die Mischung braun-rötlich. 5 Minuten nach Zugabe des Borhydrids kann die *Seed*-Dispersion verwendet werden. Das molare Verhältnis von Borhydrid zu Gold beträgt 2,4:1.

Zur Herstellung der Wachstumsmischung wird auch hier zunächst CTAB in Wasser bei 30 °C gelöst. Zu 25 mL einer 0,1 M CTAB-Lösung (2,5 mmol, 0,91 g) werden 250 µL einer 0,05 M HAuCl₄-Lösung (12,5 µmol) sowie 20 µL einer 0,1 M AgNO₃-Lösung (2 µmol) gegeben. Auch hier zeigt sich eine orange Färbung der Mischung. Der Silber-Anteil in der Standard-Synthese beträgt 13,8 mol-%. Nun werden 275 µL einer 0,1 M Natriumascorbat-Lösung (27,5 µmol) zugegeben; dies entspricht 1,9

Äquivalente bezogen auf die Metallsalze bzw. 2,2 Äquivalente bezogen auf die Gold-Ionen. Um das Wachstum der elongierten Partikel zu starten, werden nun 25 μL der Keim-Dispersion zugegeben. Bereits nach wenigen Minuten ist eine Verfärbung zu einem dunklen Lila, fast Schwarz erkennbar. Die Dispersion wird für 18 h im Dunkeln langsam gerührt.

Für die Herstellung der 0,01 M NaBH_4 -Lösung werden 0,4 mg NaBH_4 pro mL eiskaltem Wasser gelöst. Die Lösung sollte sofort nach Herstellung verwendet werden. Die 0,1 M Silbernitrat-Lösung wird hergestellt, indem 17 mg AgNO_3 pro mL gelöst werden, und die 0,1 M Natriumascorbat-Lösung wird hergestellt, indem 19,8 mg $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$ pro mL Wasser gelöst werden. Alle Lösungen werden frisch angesetzt.

Eine Aufreinigung der Dispersion erfolgt über Zentrifugation bei 2.660 g (4.000 upm) für 30 Minuten. Der Überstand wird abgetrennt, der Niederschlag in Reinstwasser aufgenommen und redispergiert. Dieser Vorgang wird zwei Mal wiederholt. Die erhaltene Dispersion ist blau, bei ausreichender Verdünnung erscheint die Dispersion jedoch rot-braun.

Bei Variation der unterschiedlichen Parameter wird nichts an der zugegebenen Gesamt-Stoffmenge der Metallsalze verändert. Die folgenden Tabellen geben einen Überblick über die Änderung der Synthese, bei ansonsten jeweils gleichbleibenden Bedingungen.

Tabelle 4.1 Übersicht über die Variationen in den Synthesen mittels heterogener Nukleation. Die jeweiligen Änderungen sind in der Tabelle hervorgehoben. Die Zugabe an Gold sowie Silber bleiben konstant mit einem Silber-Anteil von 13,8 mol-%. Die Konzentration des Reduktionsmittels beträgt 0,1 M. Die übrigen Parameter bleiben konstant, wie in der Synthese oben beschrieben. Asc. steht für Natriumascorbat, AA für Ascorbinsäure.

Variation	Tensid			Reduktionsmittel			Zeit	Temp.
		<i>n</i>	<i>m</i>		<i>n</i>	<i>m</i>		
		/ mmol	/ mg		/ mmol	/ mg		
Standard	CTAB	2,5	0,91	Asc.	0,0275	5,45	18 h	30 °C
<i>Zeit</i>	CTAB	2,5	0,91	Asc.	0,0275	5,45	38 h	30 °C
<i>Reduktionsmittel</i>	CTAB	2,5	0,91	AA	0,0275	4,84	18 h	30 °C
<i>Temperatur</i>	CTAB	2,5	0,91	AA	0,0275	4,84	18 h	25 °C
<i>Tensid</i>	CTAN	2,5	0,87	Asc.	0,0275	5,45	18 h	30 °C

Tabelle 4.2 Übersicht über die Änderungen der Verhältnisse von Gold zu Silber in den Synthesen mittels heterogener Nukleation. Die zugegebenen Gesamt-Stoffmengen an Metallionen werden konstant gehalten. Die Konzentration der HAuCl₄-Lösung beträgt 0,05 M, die Konzentration der AgNO₃-Lösung 0,1 M. Die Mengen an Tensid, Reduktionsmittel, Zeit und Temperatur werden konstant gehalten, wie in der Synthese oben beschrieben.

Variation	Au		Ag		Verhältnis Au:Ag
	<i>n</i> / μmol	<i>V</i> / μL	<i>n</i> / μmol	<i>V</i> / μL	
Standard	12,50	250	2,00	20	86,2:13,8
<i>0 mol-% Ag</i>	14,50	290	--	--	100:0
<i>20 mol-% Ag</i>	11,60	232	2,90	29	80:20
<i>30 mol-% Ag</i>	10,15	203	4,35	43,5	70:30
<i>40 mol-% Ag</i>	8,70	174	5,80	58	60:40
<i>50 mol-% Ag</i>	7,25	145	7,25	72,5	50:50

4.1.4 Darstellung von elongierten Edelmetall-Nanopartikeln mittels homogener Nukleation

Die Synthese der Edelmetall-Nanopartikel mittels homogener Nukleation erfolgt in Anlehnung an die beschriebene Synthese von *Jana*.^[82]

Die Synthese der Partikel erfolgt im Einhalskolben im wässrigen Medium. Es werden zunächst 0,2 mmol (72,9 mg) CTAB in 0,52 mL Reinstwasser bei 30 °C für 0,5 h im Wasserbad gelöst. Anschließend wird die Lösung langsam auf 25 °C abgekühlt. CTAB bleibt dabei in Lösung, die Lösung ist klar und farblos. Nun werden 164 μL einer 61 mM HAuCl_4 -Lösung (10 μmol) unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird orange. Im Anschluss werden 100 μL einer 0,02 M AgNO_3 -Lösung (2 μmol) zugegeben und 1 mL einer 0,02 M Natriumascorbat-Lösung (20 μmol). Die Mischung wird nach Zugabe des Reduktionsmittels farblos. Es werden 2 Äquivalente des Ascorbats bezogen auf die Gold-Ionen zugegeben bzw. 1,7 Äquivalente bezogen auf die Metallionen. Der Silber-Anteil in der Standard-Eintopf-Synthese beträgt 16,7 mol-%. Nun werden 15 μL einer 0,01 M NaBH_4 -Lösung (0,15 μmol) zugegeben. Dies entspricht 0,015 Äquivalente Borhydrid zu den Gold-Ionen bzw. 0,0125 Äquivalente zu den Metallsalzen. Der Unterschuss an Reduktionsmittel ist hier notwendig, damit nicht alle Gold-Ionen reduziert werden. So bilden sich erste Keime, die dann zum Anwachsen der Gold-Stäbchen zur Verfügung stehen. Es bilden sich braune Schlieren in der Mischung, die jedoch nach wenigen Sekunden verschwinden. Nach wenigen Minuten ist die Mischung dunkelbraun/violett. Die Mischung wird im Dunkeln für 2 h bei 25 °C gerührt.

Die 0,02 M Silbernitrat-Lösung wird hergestellt, indem 3,4 mg AgNO_3 pro mL gelöst werden, und die 0,02 M Natriumascorbat-Lösung wird hergestellt, indem 4,0 mg $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$ pro mL Wasser gelöst werden. Alle Lösungen werden frisch hergestellt. Für die Herstellung der 0,01 M NaBH_4 -Lösung werden 0,4 mg NaBH_4 pro mL eiskaltem Wasser gelöst. Die Lösung sollte sofort nach Herstellung verwendet werden.

Die Aufreinigung erfolgt mittels Ultrazentrifugation bei 27.940 g (20.000 upm) für 30 Minuten. Der Überstand wird abgetrennt, der Niederschlag wird mit Reinstwasser aufgenommen und redispergiert. Dieser Vorgang wird zwei Mal wiederholt. Die resultierende Dispersion ist bläulich.

Bei Variation der unterschiedlichen Parameter wird nichts an der zugegebenen Gesamt-Stoffmenge der Metallionen verändert. Die folgenden Tabellen geben einen

Überblick über die Änderungen der Synthese bei ansonsten jeweils gleichbleibenden Bedingungen.

Tabelle 4.3 Übersicht über die Variationen in der Synthese mittels homogener Nukleation. Die jeweiligen Änderungen sind in der Tabelle hervorgehoben. Die Konzentration des Reduktionsmittels beträgt 0,02 M. Die Zugaben an Gold sowie Silber bleiben konstant mit einem Silber-Anteil von 16,7 mol-%. Die übrigen Parameter bleiben konstant wie in der Synthese oben beschrieben. Asc. steht für Natriumascorbat, AA für Ascorbinsäure.

Variation	Tensid			Reduktionsmittel		Zeit	
		n	m		n	m	
		/ mmol	/ mg		/ μ mol	/ mg	
Standard	CTAB	0,2	72,9	Asc.	20	4,0	2 h
<i>Zeit</i>	CTAB	0,2	72,9	Asc.	20	4,0	4 h
<i>Reduktions- mittel</i>	CTAB	0,2	72,9	AA	20	3,5	2 h
<i>Tensid</i>	CTAN	0,2	69,3	Asc.	20	4,0	2 h
	CTAN	0,2	69,3	AA	20	3,5	2 h

Tabelle 4.4 Übersicht über die Änderungen der Verhältnisse von Gold zu Silber in den Synthesen mittels homogener Nukleation. Die zugegebenen Gesamt-Stoffmengen an Metallionen werden konstant gehalten. Die Mengen an Tensid, Reduktionsmittel, Zeit und Temperatur werden konstant gehalten wie in der Synthese oben beschrieben. Die Konzentration der HAuCl_4 -Lösung beträgt 0,061 M, die Konzentration der AgNO_3 -Lösung beträgt 0,02 M.

Variation	Au		Ag		Verhältnis Au:Ag
	$n / \mu\text{mol}$	$V / \mu\text{L}$	$n / \mu\text{mol}$	$V / \mu\text{L}$	
Standard	10,0	164	2,0	100	83,3:16,7
<i>0 mol-% Ag</i>	12,0	198	--	--	100:0
<i>20 mol-% Ag</i>	9,6	158	2,4	120	80:20
<i>30 mol-% Ag</i>	8,4	138	3,6	180	70:30
<i>40 mol-% Ag</i>	7,2	118	4,8	240	60:40

4.2 Zinkoxid-Nanopartikel

4.2.1 Darstellung der Zinkoxid-Nanopartikeln in Dispersion

Die Darstellung der Zinkoxid-Nanopartikel erfolgt in Anlehnung an die Synthese von *Jun et al.*^[17] Die Zinkoxid-Nanopartikel werden unter Argon-Atmosphäre in einem 100 mL Stickstoff-Kolben hergestellt. Das Lösungsmittel Ethanol wird zuvor über Natrium getrocknet und über Molsieb gelagert.

Es wird eine $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ LiOH-Lösung in Ethanol vorgelegt. Dazu werden 4 mmol (96 mg) LiOH-Anhydrat mittels Ultraschall-Behandlung in 40 mL getrocknetem Ethanol gelöst. Im Anschluss wird diese Lösung für 20 Minuten bei 80°C unter Rühren erhitzt. Nun werden 4 mmol (734 mg) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -Anhydrat zugegeben, und das Gemisch wird für weitere 10 Minuten bei 80°C erhitzt. Die Dispersion bleibt transparent. Die Dispersion wird mittels Eisbad abgekühlt.

Zur Aufreinigung der Nanopartikel ist keine Argon-Atmosphäre mehr notwendig. Die Dispersion wird über die gesamte Zeit möglichst kühl gelagert. Die Dispersion wird auf acht Falcon-Tubes mit je etwa 5 mL aufgeteilt. Die Partikel werden durch Zugabe von *n*-Hexan im Verhältnis von Hexan:Ethanol = 8:1 ausgefällt. Dazu wird die Dispersion nach Zugabe des Hexans für 30 Minuten auf Eis gestellt. Im Anschluss wird für 5 Minuten bei 666 g zentrifugiert, um eine vollständige Ausfällung der Nanopartikel zu gewährleisten. Der Überstand wird abdekantiert. Es werden 2 mL Ethanol zu jedem Niederschlag gegeben und mittels Ultraschallbehandlung redispergiert. Es werden je zwei Dispersionen vereint und es wird wiederum *n*-Hexan im Verhältnis 8:1 zugegeben und die Partikel werden auf Eis für 30 Minuten ausgefällt. Es wird erneut für 5 Minuten bei 666 g (2.000 upm) zentrifugiert, der Überstand wird wiederum abdekantiert und es werden 1,1 mL Ethanol zugegeben. Die Redispergierung der ZnO-Partikel erfolgt mit Hilfe einer Ultraschallbehandlung. Es werden insgesamt 6 – 7 mL Dispersion mit einer Konzentration von etwa 30 mg mL^{-1} erhalten. Die Konzentrationsbestimmung der Dispersion erfolgt nach Erstellung einer Konzentrationsreihe über UV/Vis-Spektroskopie.

4.2.2 Protokoll zur Prozessierung von ZnO-Schichten

Zunächst werden die Substrate gereinigt. Dazu werden die Substrate für 2 Minuten in siedendem Aceton gereinigt und anschließend in Aceton für weitere 2 Minuten mit Ultraschall behandelt. Der Vorgang wird nochmals in Ethanol wiederholt. Die Substrate werden daraufhin mit *iso*-Propanol gewaschen und mit Hilfe einer

Stickstoffpistole getrocknet. Zum Abschluss des Reinigungsvorganges werden die Substrate für 10 Minuten einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Der Aufschleuderprozess der ZnO-Nanopartikel sollte nun möglichst zeitnah geschehen, da die Plasmabehandlung eine homogene Beschichtung fördert. Dieser Effekt bleibt jedoch nur für etwa 30 Minuten bestehen.

Der Aufschleuderprozess ist in 3 Stufen unterteilt. Diese sind in Tabelle 4.5 dargestellt. In Stufe 1 werden 65 μL Dispersion auf das Substrat aufgebracht. Dies geschieht bei einer geringen radialen Geschwindigkeit von 100 upm, sodass die Dispersion gleichmäßig verteilt wird. In Stufe 2 wird die überschüssige Dispersion bzw. das Dispersionsmittel entfernt, indem die Rotationsgeschwindigkeit erhöht wird. Dieses geschieht bei Geschwindigkeiten von 2.000 upm. Auf diese Weise wird zudem die Schichtdicke definiert. Stufe 3 dient zum langsamen Abbremsen des Substrats. Die Schichten wurden im Verlauf dieser Arbeit alle nach diesem Protokoll erzeugt.

Tabelle 4.5 Verwendete Parameter für den Aufschleuderprozess einer ZnO-Dispersion auf ein Substrat.

Parameter	Stufe		
	1	2	3
<i>Dauer / s</i>	5	60	10
<i>Geschwindigkeit / upm</i>	100	2.000	100
<i>Beschleunigung / upm²</i>	10	500	(-200)

Die Prozessierungen der ZnO-Schichten werden von Herrn Dominik Andrzejewski sowie Frau Svenja Wepfer in der Nachwuchsforschungsgruppe „Solid State Lighting“ von Frau Dr. Ekaterina Nannen durchgeführt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Anisotrope Edelmetall-Nanopartikel

Ziel der Synthese ist die Darstellung von anisotropen Nanopartikeln wie Nanostäbchen. Elongierte Edelmetall-Nanopartikel wie Gold-Stäbchen sowie Silber-Stäbchen weisen eine hohe Sensitivität der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR, engl. *localized surface plasmon resonance*) auf. Die Lage der Plasmonenresonanz-Absorption ist unter anderem durch die Größe, die Form, das Aspektverhältnis, die chemische Zusammensetzung sowie über das umgebende Medium einstellbar. Je niedriger die Symmetrie der hergestellten Nanopartikel ist, desto mehr Plasmonenresonanz-Peaks treten im Spektrum auf. Die longitudinalen Plasmonenresonanz-Absorptionen sind abhängig vom Aspektverhältnis der Nanostäbchen, während die transversale Absorption nur vom Material abhängt und für Gold-Nanostäbchen bei etwa 525 nm liegt. Des Weiteren nimmt auch die Intensität der Plasmonenresonanz zu. Bei der Herstellung der elongierten Nanopartikel sollen die Einflüsse unterschiedlicher Parameter auf die Synthese untersucht werden. Die longitudinale Plasmonenresonanz-Absorption soll dabei bei maximal 800 nm liegen, also im sichtbaren Bereich. Die Plasmonenresonanz-Absorption von Silber ist schärfer und intensiver als die von Gold, weshalb die Möglichkeit der Synthese einer Legierung der Nanostäbchen untersucht werden soll.^[86, 94, 155-156]

Für die Herstellung von elongierten Edelmetall-Nanopartikeln werden allgemein zwei nasschemische Methoden unterschieden. Zum einen ist dies die heterogene Nukleation, zum anderen die homogene Nukleation. Bei der heterogenen Nukleation wird die Nukleation vom Wachstumsprozess getrennt, während bei der homogenen Nukleation die Keime *in situ* gebildet werden. Die heterogene Nukleation kann daher auch als *Seeded-Growth*-Methode oder Keim-Wachstums-Methode bezeichnet werden, während die homogene Nukleation eine Eintopfsynthese darstellt.^[94]

Meist wird für die Herstellung von elongierten Partikeln das kationische Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB oder C₁₆TAB) benutzt. Dabei wird kontrovers diskutiert, ob CTAB als *capping agent* dient und spezifisch an die {110}-Kristallfläche von Gold adsorbiert, oder ob CTAB als Templat dient, und aufgrund von

stäbchenförmigen Mizellen in Wasser die Bildung der stäbchenförmigen Nanopartikel verursacht. CTAB dient jedoch auch als Stabilisator.^[15, 17, 82]

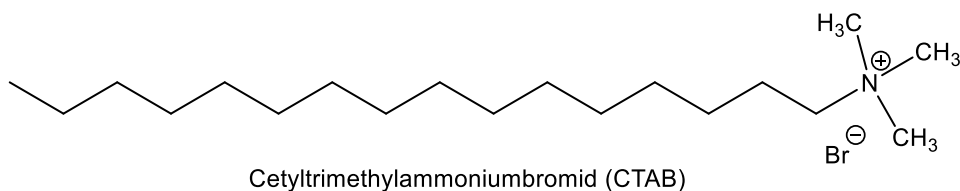


Abbildung 5.1 Strukturformel des verwendeten kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB; $C_{19}H_{42}NBr$).

Als Reduktionsmittel dienen in der Regel Ascorbinsäure als schwaches Reduktionsmittel sowie Natriumborhydrid als starkes Reduktionsmittel. Dabei ist Ascorbinsäure alleine nicht in der Lage, die Gold-Ionen soweit zu reduzieren, dass eine Nukleation der Partikel einsetzt. Dafür wird Natriumborhydrid verwendet, welches sehr kleine Keime im Bereich von wenigen nm erzeugt.^[15-17, 82, 156] In den in dieser Arbeit dargestellten Synthesemethoden wird vor allem Natriumascorbat als Reduktionsmittel verwendet.

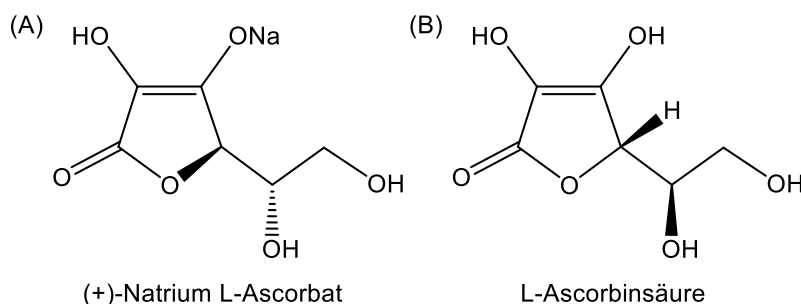


Abbildung 5.2 Strukturformeln (A) des (+)-Natrium L-Ascorbat ($C_6H_7NaO_6$) sowie (B) der L-Ascorbinsäure ($C_6H_8O_6$).

Die Ergebnisse werden zunächst getrennt nach der Methode der Darstellung der Partikel dargestellt. Die synthetisierten Edelmetall-Nanopartikel werden umfassend charakterisiert. Die Morphologie der Partikel wird zunächst über die Anzahl der Plasmonenresonanz-Absorptionen bestimmt. Zur exakten Bestimmung der Morphologie werden elektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben angefertigt. Hier kann zudem die Größe der getrockneten Partikel bestimmt werden. Mittels der STEM-Aufnahmen sowie über Röntgenpulverdiffraktometrie kann zudem die Kristallinität der Partikel bestimmt werden. Über die Röntgenpulverdiffraktometrie kann zudem über *Scherrer* sowie *Rietveld* die Kristallitgröße ermittelt werden. Die Größe der Partikel wird in Dispersion mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt. Um die Funktionalisierung der Partikel zu bestimmen, wird eine IR-Analyse der Partikel angefertigt. Die Menge an Gold sowie Silber in den Proben wird über Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt. So wird auch der Umsatz der Synthese

ermittelt. Über die Elementaranalyse von Kohlenstoff, Wasserstoff sowie Stickstoff kann zudem der Anteil an organischen Stoffen auf den Partikeln bestimmt werden. Im Anschluss werden die beiden Synthesemethoden verglichen und diskutiert.

Zunächst wird jedoch das selbst hergestellte Cetyltrimethylammoniumnitrat (CTAN) analysiert. Dies geschieht über IR-Analyse, Röntgenpulverdiffraktometrie sowie Elementaranalyse.

5.1.1 Analyse des Cetyltrimethylammoniumnitrat

Der Einfluss des Bromids im Cetyltrimethylammoniumbromid soll untersucht werden. Dazu soll als Variation der Synthese Cetyltrimethylammoniumnitrat anstelle des CTAB verwendet werden. CTAN wird dabei selbst hergestellt, durch Fällung von Silberbromid aus CTAB und Silbernitrat. Eine Analyse des resultierenden weißen Feststoffes erfolgt über die Messung eines IR-Spektrums, über Röntgenpulverdiffraktometrie sowie über eine C,H,N-Analyse.

Im Folgenden ist zunächst das IR-Spektrum vom verwendeten CTAB dargestellt. Dieses soll im Weiteren als Vergleich zum IR-Spektrum vom hergestellten CTAN dienen. Eine Auswertung der erhaltenen Banden ist in Tabelle 5.1 gegeben.

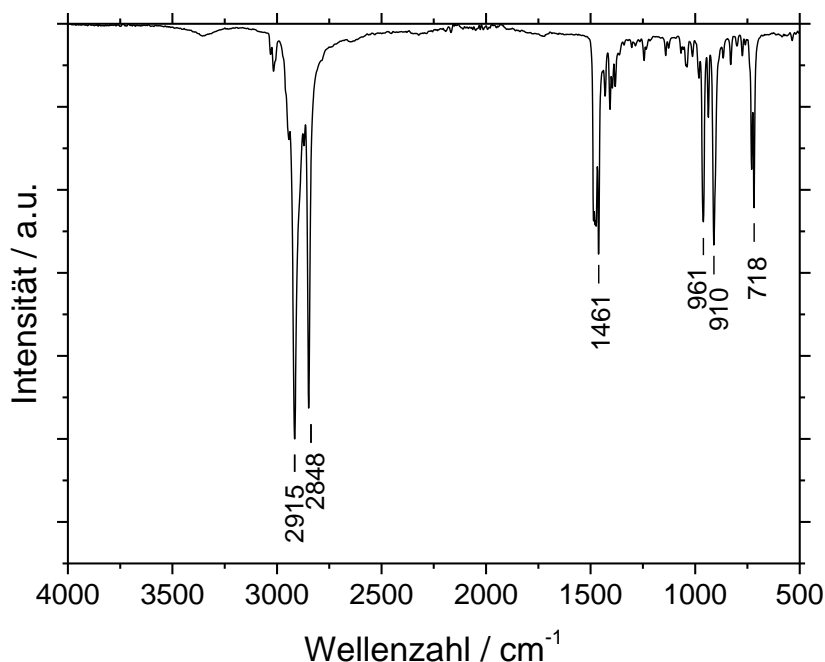


Abbildung 5.3 IR-Spektrum von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$).

Das IR-Spektrum von CTAN zeigt eine zusätzliche Bande bei etwa 1330 cm^{-1} , welche auf die N-O-Bindung im CTAN zurückgeführt werden kann. Diese Bande ist im IR-

Spektrum von reinem CTAB nicht vorhanden. Die Spektren von CTAB und CTAN stimmen ansonsten gut überein, sodass davon ausgegangen werden kann, dass CTAN als gewünschtes Produkt erhalten worden ist. Ob die Umsetzung quantitativ stattgefunden hat, kann jedoch anhand dieser Analyse nicht geklärt werden.

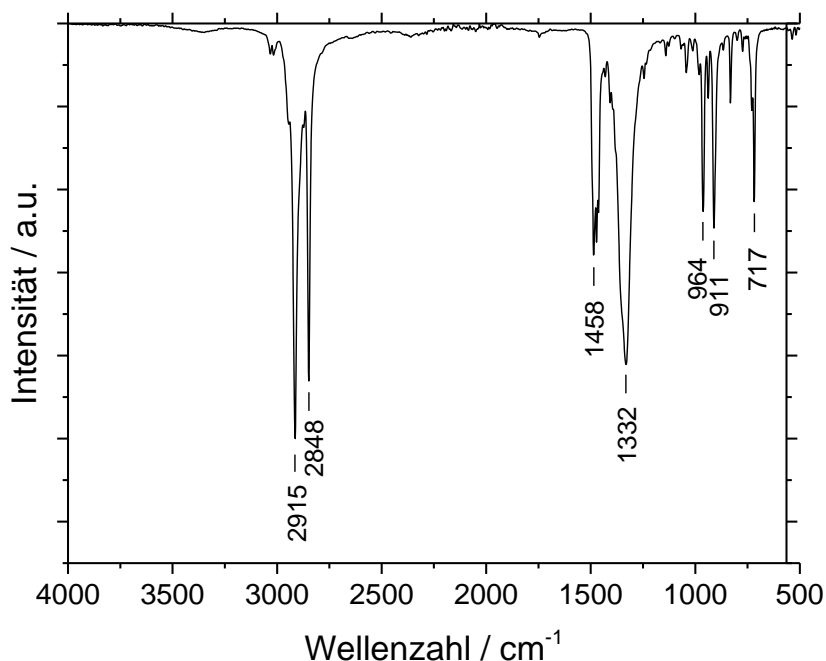


Abbildung 5.4 IR-Spektrum von Cetyltrimethylammoniumnitrat (CTAN, $C_{19}H_{42}N_2O_3$).

Die Auflistung der Lage der Banden der IR-Spektren und ihre Zuordnung zeigt, dass alle Banden vom CTAB auch im CTAN noch vorhanden sind, es ist lediglich eine Bande für das Nitrat hinzugekommen.

Tabelle 5.1 Auflistung und Zuordnung der Banden aus dem IR-Spektrum des verwendeten CTAN im Vergleich zum CTAB.

Banden CTAN / cm^{-1}	Zuordnung	Banden CTAB / cm^{-1}
2915	$\nu_{as}(CH_2)$	2915
2848	$\nu_s(CH_2)$	2848
1485	$\delta(CH_2)$	1461
1332	$\nu(N-O_2)$	--
964	$\nu(C-N)$	961
911	--	910
717	$\nu(C-C)$	718

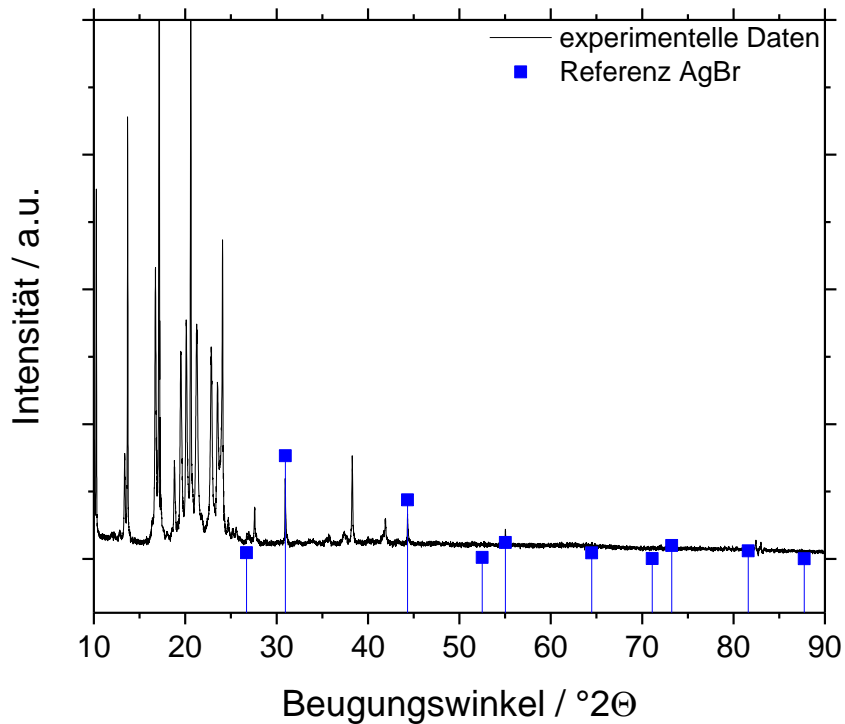


Abbildung 5.5 Röntgenpulverdiffraktogramm von Cetyltrimethylammoniumnitrat (CTAN, $C_{19}H_{42}N_2O_3$). Als Referenz dient AgBr aus der ICDD-Datenbank (01-079-0149).

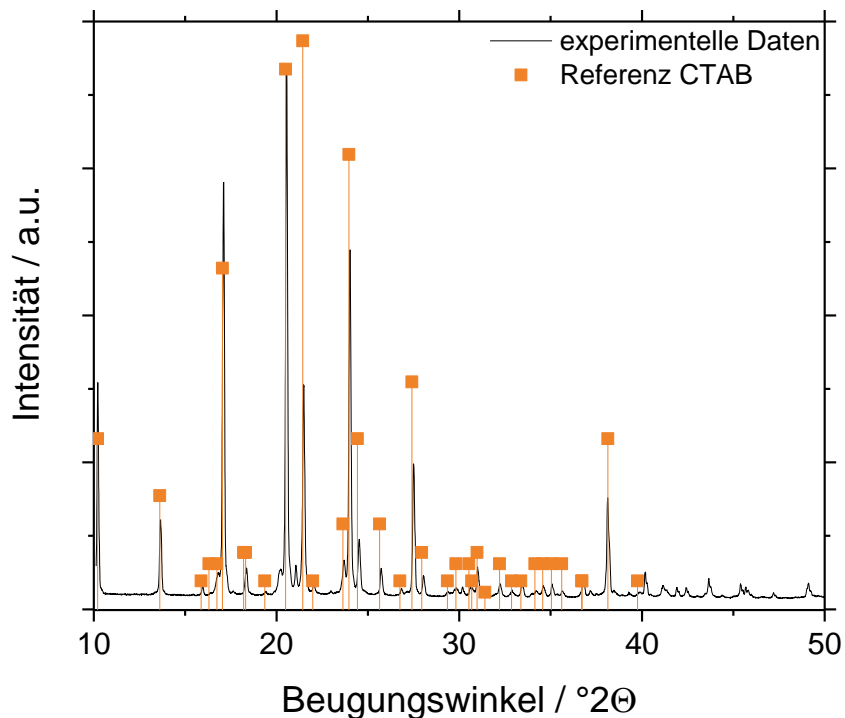


Abbildung 5.6 Röntgenpulverdiffraktogramm von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, $C_{19}H_{42}NBr$) zum Vergleich. Die Referenz stammt aus der ICDD-Datenbank für Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, $C_{19}H_{42}NBr$) (00-030-1746).

Das aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm vom resultierenden Feststoff (Abbildung 5.5) zeigt einen sehr geringen Anteil an Silberbromid. Da der Anteil aber sehr gering ist, wird der hergestellte Feststoff ohne weitere Reinigung verwendet.

Silberbromid ist zudem schwer löslich, sodass es in so geringen Mengen keinen Einfluss auf die resultierenden Partikel haben sollte, und sich zudem nicht lösen sollte. Im Vergleich ist zudem noch das Röntgenpulverdiffraktogramm von CTAB (Abbildung 5.6) dargestellt. Die Reflexe von CTAB stimmen mit den Referenz-Reflexen von CTAB überein.

In folgender Tabelle ist die Elementaranalyse des Cetyltrimethylammoniumnitrat dargestellt. Im Vergleich zu den theoretischen Anteilen im CTAB ist für Kohlenstoff, Wasserstoff sowie Stickstoff ein erhöhter Anteil zu sehen. Die experimentellen Werte stimmen gut mit den theoretischen Werten der Anteile für CTAN überein, sodass von einer quantitativen Umsetzung des CTAB zu CTAN ausgegangen werden kann.

Tabelle 5.2 Theoretisch berechnete sowie experimentell bestimmte Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff sowie Stickstoff in CTAN. Zum Vergleich sind die theoretisch bestimmten Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff sowie Stickstoff von CTAB ebenfalls dargestellt. Die experimentell bestimmten Anteile wurden mittels Elementaranalyse ermittelt.

		Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
		/ Gew.-%	/ Gew.-%	/ Gew.-%
CTAN	<i>Experimentell</i>	66,15	12,30	8,15
	<i>Theoretisch</i>	65,85	12,22	8,08
CTAB	<i>Theoretisch</i>	62,62	11,62	3,84

5.1.2 Elongierte Edelmetall-Nanopartikel mittels heterogener Nukleation

Die *Seeded-Growth*-Methode ist eine gängige nasschemische Methode, um stäbchenförmige Gold- sowie Silber-Nanopartikel herzustellen.^[15, 17, 157] Es wird zunächst ein Keim (engl. *seed*) vorbereitet, sodass kleine Gold-Nanopartikel erzeugt werden, die dazu dienen, dass im Wachstumsprozess stäbchenförmige Partikel an diese anwachsen können. Dieses stellt einen mehrstufigen Prozess dar, da die Herstellung der Keim-Partikel in einem extra Schritt und getrennt vom Wachstum der Partikel erfolgt. Man spricht auch von einer heterogenen Nukleation, da die Nukleation und das Wachstum getrennt voneinander ablaufen.^[94] Die Synthese der elongierten Gold-Partikel erfolgt in Anlehnung an die Synthese von *Park et al.*^[17]

Die Keim-Partikel werden mit dem Reduktionsmittel Natriumborhydrid NaBH_4 hergestellt. Da Natriumborhydrid ein starkes Reduktionsmittel darstellt, werden die Partikel sehr klein. Eine Aufreinigung dieser Partikel war nicht möglich, was vermutlich zum einen auf die große Menge an CTAB in der Dispersion und zum anderen auf die Größe der sehr kleinen Partikel zurückzuführen ist. Eine Vermessung der unaufgereinigten Partikel erfolgte über UV/Vis-Spektroskopie.

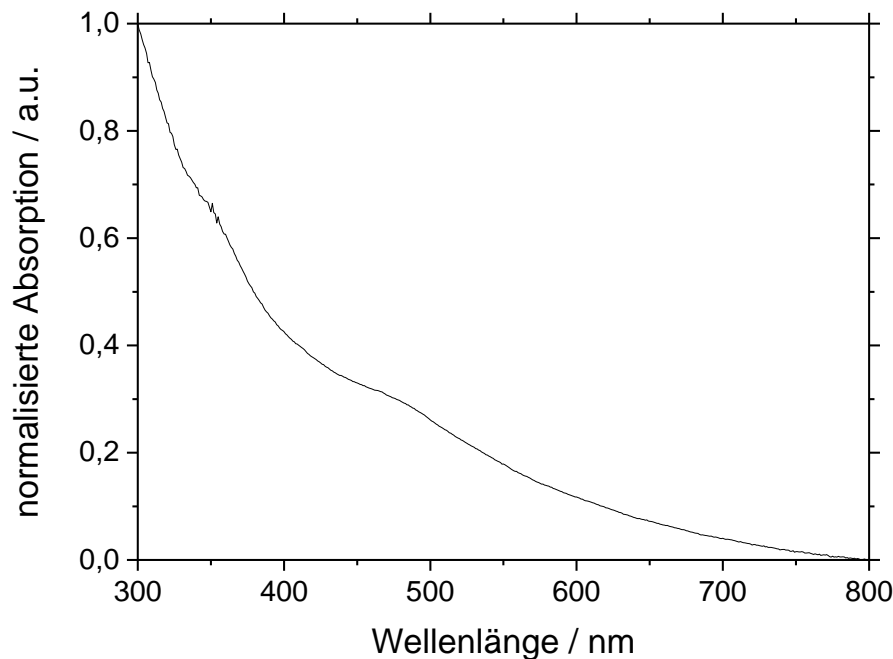


Abbildung 5.7 UV/Vis-Spektrum der *Seed*-Partikel nach 5 Minuten Alterung. Die *Seed*-Partikel werden aus Tetrachlorogoldsäure in Anwesenheit von CTAB mit Hilfe von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel hergestellt.

Da die Keim-Partikel eine erwartete Größe <2 nm besitzen, weisen diese keine Absorption im UV/Vis-Spektrum auf, es sind lediglich geringe Absorptionen im Bereich zwischen 300 nm und 500 nm erkennbar. Dies stimmt mit den

Untersuchungen von *Park et al.*^[17] überein. *Park et al.* hat die so hergestellten Keim-Partikel mittels TEM nach 5 Minuten Alterung untersucht. Es wurde eine bimodale Größenverteilung um 1,0 nm sowie 1,9 nm gefunden, die durchschnittliche Größe der Partikel betrug 1,2 nm.^[17]

Die Größe und Konzentration der *Seed*-Partikel spielen eine entscheidende Rolle bei der Bildung der elongierten Partikel. So wurde bereits von *Jana*^[82] systematisch der Einfluss der Größe der Keim-Partikel auf die resultierenden Partikel untersucht. Sind zu viele Keim-Partikel vorhanden, so bilden sich keine stäbchenförmigen Strukturen aus. Mit sehr kleinen Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 1,5 nm, die als *Seed* dienen, werden >90 % Stäbchen erhalten. Werden die Keim-Partikel in ihrem Durchmesser größer, so werden die resultierenden Partikel weniger stäbchenförmig und die Symmetrie der Partikel nimmt ab. Außerdem nimmt der Anteil der gebildeten anisotropen Partikel ab, und es werden vermehrt sphärische Partikel gebildet.^[82]

Um elongierte Nanopartikel zu erhalten, werden die hergestellten Keim-Partikel zu einem Gemisch aus Tetrachlorogoldsäure, Silbernitrat und CTAB gegeben, nachdem die Metallsalze mit einem schwachen Reduktionsmittel wie Natriumascorbat oder Ascorbinsäure reduziert worden sind. Die Reduktion lässt sich visuell verfolgen, da sich die zunächst gelb/orange Mischung bei Zugabe des Reduktionsmittels entfärbt. Der pH-Wert der Reaktionsmischung bei Verwendung von Natriumascorbat als Reduktionsmittel liegt bei 2,6.

Einen ersten Anhaltspunkt für die Morphologie der hergestellten Gold-Nanopartikel gibt das UV/Vis-Spektrum. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum zeigt drei Plasmonenresonanz-Absorptionen. Bei stäbchenförmigen Partikeln sind zwei Absorptionsbanden zu erwarten. Der dritte Peak deutet auf eine komplexere Geometrie der Partikel hin, wobei die Symmetrie der Partikel abnimmt.

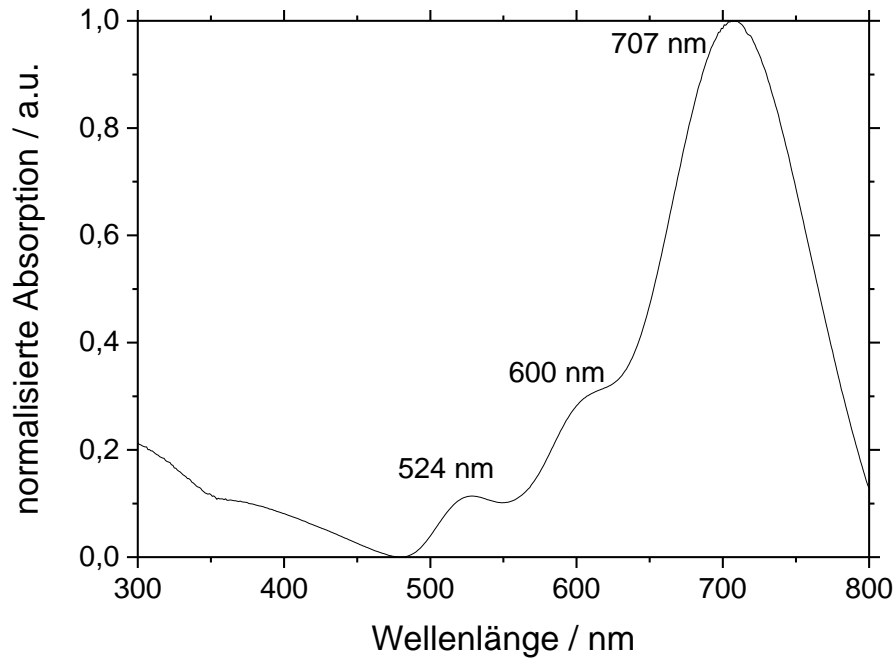


Abbildung 5.8 UV/Vis-Absorptionsspektrum der elongierten Gold-Nanopartikel, hergestellt mittels heterogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Die Plasmonenresonanz-Absorptionen sind bei 524 nm, 600 nm sowie 707 nm lokalisiert. Die erste Absorptionsbande bei 524 nm ist auf die transversale Oszillation zurückzuführen und ist für Gold-Partikel typisch.^[86] Die dritte Absorptionsbande bei etwa 710 nm ist auf die longitudinale Absorption zurückzuführen, da sie zu höheren Wellenlängen verschoben ist. Die im Vergleich zu den anderen Absorptionsbanden hohe Intensität deutet auf elongierte Nanopartikel hin mit einer hohen Sensitivität der Plasmonenresonanz. Die Absorptionsbande bei 600 nm ist nicht leicht zu erklären. Hier muss zunächst die Morphologie der Partikel bestimmt werden. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum deutet jedoch auf elongierte Nanopartikel, die jedoch eine geringere Symmetrie als Nanostäbchen aufweisen.

Die Bestimmung der exakten Morphologie der Partikel kann nur mittels bildgebender Verfahren wie dem Rasterelektronenmikroskop erfolgen. In der REM-Aufnahme der Gold-Nanopartikel sind elongierte Partikel erkennbar, die jedoch an den Enden verbreitert erscheinen. Die Länge der Partikel beträgt durchschnittlich 68 nm, während der Durchmesser in der Mitte, also an der dünnsten Stelle, etwa 35 nm beträgt, und an der oberen, also an der dicksten Stelle, etwa 47 nm. Das Aspektverhältnis beträgt damit 2,0 bzw. 1,5.

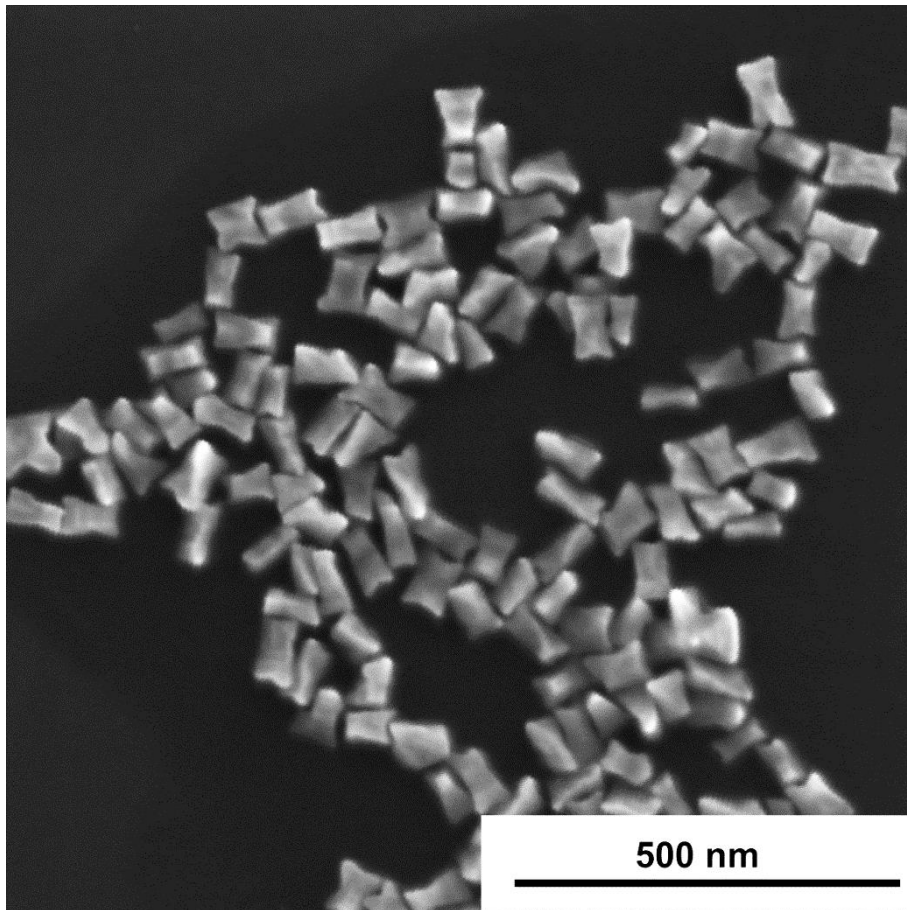


Abbildung 5.9 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der elongierten Gold-Nanopartikel, hergestellt mittels heterogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Xu und *Cortie* konnten bereits zeigen, dass bei einer hundeknochenförmigen Morphologie der Partikel eine dritte Absorptionsbande bei etwa 560 nm auftritt. Dabei zeigt sich eine starke Rotverschiebung und eine Verbreiterung der longitudinalen Absorptionsbande. Dabei wurden UV/Vis-Spektren für das Wachstum von stäbchenförmigen Partikeln zu hundeknochenförmigen Partikeln mit einer Länge von 45,6 nm und einem Durchmesser von 22,5 nm berechnet. Es konnte zudem gezeigt werden, dass für hantelförmige Gold-Nanopartikel das Aspektverhältnis L/D_1 die Lage der longitudinalen Plasmonenabsorption stärker beeinflusst als L/D_2 . Dabei steht L für die Länge des Partikels, D_1 für den schmaleren Durchmesser in der Mitte des Partikels, und D_2 für den Durchmesser am Ende des Partikels. Allerdings sind bei hantelförmigen Gold-Nanopartikeln auch nur zwei Plasmonenresonanz-Absorptionen im Spektrum zu erkennen. Die dritte Absorptionsbande tritt nach den Berechnungen erst auf, wenn die Enden sich eindeutig zu der knochenformähnlichen Struktur ausbilden.^[158-159] Das Histogramm der Partikelgrößen zeigt breite Verteilungen der Partikelgrößen sowohl für die Länge als auch die beiden Durchmesser der

Nanopartikel. Es befindet sich jedoch über die Hälfte der Partikel in einem engen Größenbereich.

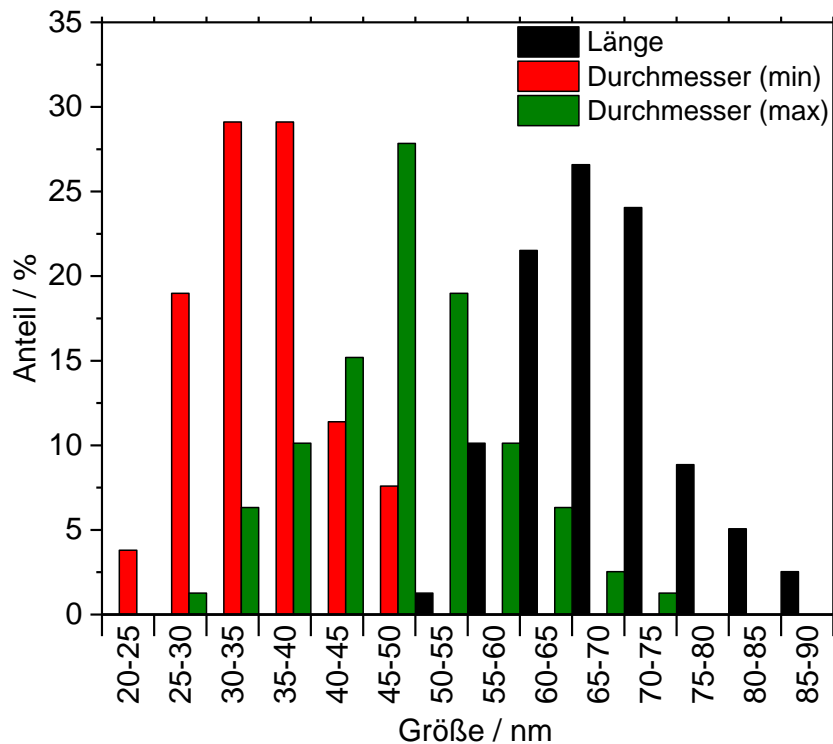


Abbildung 5.10 Histogramm der mittels REM ermittelten Größen der elongierten Gold-Nanopartikel, hergestellt mittels heterogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Zusätzlich zu den REM-Aufnahmen wurden von dieser Probe rastertransmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (STEM, engl. *scanning transmission electron microscopy*) der Gold-Nanopartikel angefertigt.

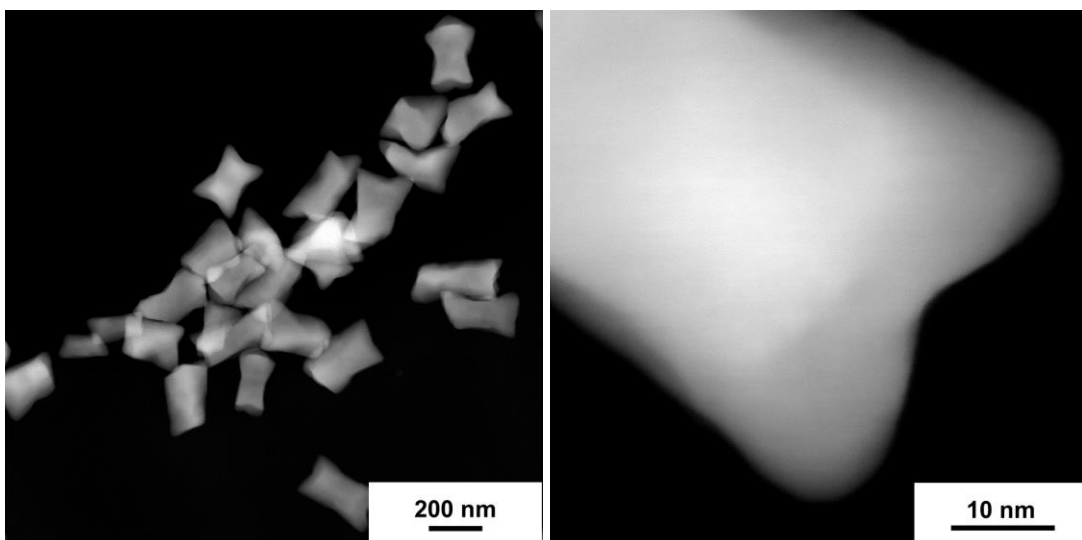


Abbildung 5.11 Rastertransmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel, hergestellt mittels heterogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Die STEM-Aufnahmen zeigen keine einzelnen Domänen der Nanopartikel, was auf einkristalline Partikel hindeutet. Zudem ist keine Bildung von Kern-Schale-Partikeln zu erkennen, sodass angenommen werden kann, dass sich entweder eine Legierung aus Silber und Gold in den Partikeln gebildet hat, oder dass kein Silber in die Partikel eingebaut worden ist.

Um eine genaue Aussage treffen zu können, ob Silber in die Partikel eingebaut worden ist, wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Die Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass kein Silber in die Partikel eingebaut wurde, da der bestimmte Silber-Anteil in den Partikeln nur 1,4 mol-% beträgt.

Tabelle 5.3 Mittels Atomabsorptionsspektroskopie ermittelte Gold- und Silber-Anteile für die Synthese mittels heterogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Gold		Silber	
/ Gew.-%	/ mol-%	/ Gew.-%	/ mol-%
99,26	98,7	0,74	1,4

Zudem wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie der Umsatz bestimmt. Hierzu wurde bei der Aufreinigung der Synthese jedoch eine höhere Beschleunigung sowie eine höhere Zeit gewählt, um alle Partikel aus der Dispersion abzutrennen. Wird jedoch mit einer höheren Kraft zentrifugiert, ist die Probe nur sehr schlecht redispergierbar.

Tabelle 5.4 Mittels Atomabsorptionsspektroskopie ermittelte Gold- und Silber-Anteile für die elongierten Nanopartikel, hergestellt mittels heterogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%. Die Messungen wurden aus Dispersion durchgeführt, um den Umsatz zu bestimmen. Die Aufreinigung erfolgte mit 4.160 g (5.000 upm) bei 30 Minuten, um alle gebildeten Partikel abzutrennen.

Gold			Silber		
β / mg L ⁻¹	/ Gew.-%	/ mol-%	β / mg L ⁻¹	/ Gew.-%	/ mol-%
185,4	98,21	96,8	3,37	1,79	3,2

Aus der Konzentration der Dispersion kann der Umsatz der Reaktion wie folgt bestimmt werden:

$$m = \beta \cdot V$$

Bei bekannter Massenkonzentration β sowie bekanntem Volumen V lässt sich die Gesamtmasse an Gold bzw. Silber aus der Synthese bestimmen. Das Volumen beträgt 10 mL. Es ergibt sich für Gold:

$$m_{\text{Au}} = \beta_{\text{Au}} \cdot V = 185,4 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 0,01 \text{ L} = 1,85 \text{ mg}$$

Anhand der eingesetzten Menge kann nun der Umsatz bestimmt werden. Dabei wird für Gold jedoch nur die eingesetzte Menge in der Wachstums-Lösung berücksichtigt, die zugegebene *Seed*-Menge wird vernachlässigt. Für eine eingesetzte Gold-Menge von 12,5 μmol ergibt sich eine maximale Masse von 2,46 mg Gold. Der Umsatz ergibt sich zu

$$X_{\text{Au}} = \frac{1,85 \text{ mg}}{2,46 \text{ mg}} \cdot 100 \% = 75,2 \%$$

Es ergibt sich ein Umsatz von 75,2 %, bezogen auf die Gold-Menge in den Partikeln.

Tabelle 5.5 Mittels Elementaranalyse ermittelte Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in der getrockneten Probe. Die Synthese erfolgte mittels heterogener Nukleation.

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
/ Gew.-%	/ Gew.-%	/ Gew.-%
4,57	0,72	0,15

Der organische Anteil an CTAB in der Probe kann über die ermittelten Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff sowie Stickstoff in der Probe ermittelt werden. Der theoretische Anteil an Kohlenstoff in CTAB beträgt 62,62 Gew.-%, während der theoretische Anteil an Stickstoff 3,84 Gew.-% und an Wasserstoff 11,62 Gew.-% beträgt. Um diese Werte zu überprüfen, wurde von CTAB eine C,H,N-Analyse angefertigt. Die Daten sind in folgender Tabelle im Vergleich zu den theoretischen Werten dargestellt. Für die weitere Berechnung werden die mittels Elementaranalyse ermittelten Daten verwendet.

Tabelle 5.6 Theoretisch berechnete sowie experimentell bestimmte Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff sowie Stickstoff in CTAB. Die experimentell bestimmten Anteile wurden mittels Elementaranalyse ermittelt.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
	/ Gew.-%	/ Gew.-%	/ Gew.-%
<i>Experimentell</i>	63,20	11,85	4,15
<i>Theoretisch</i>	62,62	11,62	3,84

Über das Verhältnis der ermittelten Anteile zum Anteil in CTAB kann somit der prozentuale Anteil an CTAB in der Probe ermittelt werden.

$$w_C(\text{CTAB}) = \frac{w(C_{\text{Probe}})}{w(C_{\text{CTAB}})} \cdot 100\% = \frac{4,57}{63,20} \cdot 100\% = 7,23 \%$$

$$w_H(\text{CTAB}) = \frac{w(H_{\text{Probe}})}{w(H_{\text{CTAB}})} \cdot 100\% = \frac{0,72}{11,85} \cdot 100\% = 6,08 \%$$

$$w_N(\text{CTAB}) = \frac{w(N_{\text{Probe}})}{w(N_{\text{CTAB}})} \cdot 100\% = \frac{0,15}{4,15} \cdot 100\% = 3,61 \%$$

Die Berechnung über den Stickstoff-Anteil weicht stark von den anderen Werten ab. Da Natriumascorbat ebenfalls als Stabilisator dienen könnte, und dieses ebenfalls Kohlenstoff sowie Wasserstoff, jedoch kein Stickstoff enthält, wird von einem Anteil an CTAB an den Nanopartikeln von 3,61 Gew.-% ausgegangen.

Um die hydrodynamische Größe der Partikel zu bestimmen, wurden die Partikel mittels Dynamischer Lichtstreuung vermessen. Die DLS-Graphen der Partikel zeigen eine bimodale Größenverteilung. Der hydrodynamische Durchmesser der Partikel wird mit 19 nm angegeben, wobei die Peaks ihre Maxima bei 88 nm sowie 12 nm haben. Der PDI hat einen Wert von 0,529, was auf ein nicht monodisperses System hindeutet. Dieses kann jedoch auf die Form der Partikel zurückzuführen sein, da die dynamische Lichtstreuung von sphärischen Partikeln ausgeht. Das Zetapotential ist wie erwartet mit einem Wert von +32 mV positiv. Die Ergebnisse der DLS-Messung sollten jedoch kritisch betrachtet werden. Der verwendete He-Ne-Laser des Malvern Zetasizer Nano ZS arbeitet bei einer Wellenlänge von 633 nm. Dieses ist eine Wellenlänge, die die Partikel absorbieren, sodass das Licht nicht nur wie gewünscht gestreut, sondern auch zu einem großen Teil adsorbiert wird und damit die Messung verfälschen kann. Des Weiteren wird bei der DLS-Messung die Annahme zu Grunde gelegt, dass sphärische Partikel vorliegen. Hier ergibt sich ein weiterer Messfehler in

dieser Methode. Der angegebene hydrodynamische Durchmesser von 19 nm ist viel zu gering. Die beiden Peaks weisen eine Überschätzung der Größe mit 88 nm auf, was auf CTAB als Stabilisator zurückzuführen sein kann, da im REM der metallische Kern des Partikels betrachtet wird. 12 nm als zweiter Peak ist aber deutlich zu klein, da der geringste Durchmesser der hundeknochenförmigen Nanopartikel bereits 35 nm beträgt.

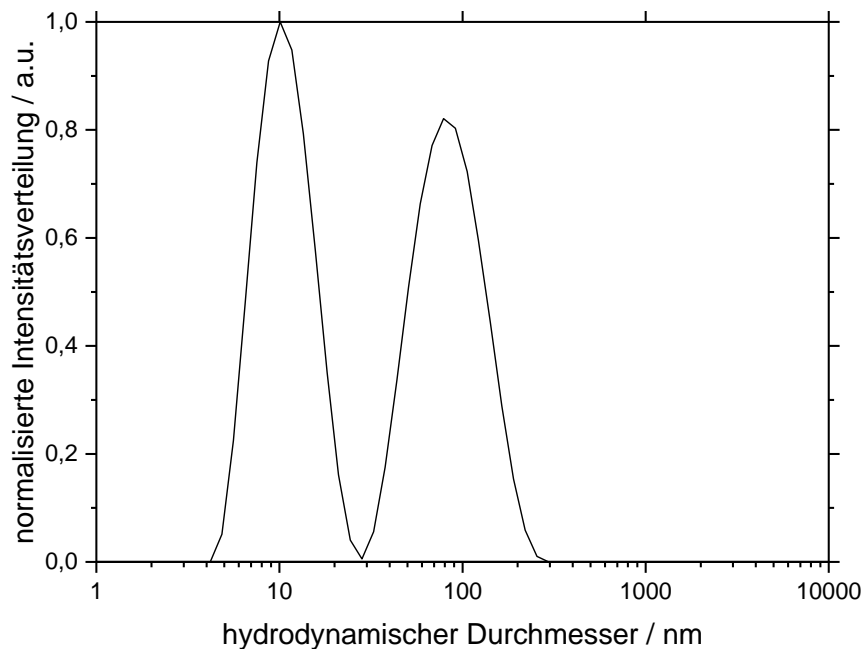


Abbildung 5.12 Ergebnis der Größenanalyse der hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel, hergestellt mittels heterogener Nukleation. Die Analyse erfolgte über Dynamische Lichtstreuung. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Eine weitere Möglichkeit, um die Kristallinität sowie die Kristallitgröße der Partikel zu bestimmen, ist die Röntgenpulverdiffraktometrie. Hier lassen sich zudem kristalline Phasen unterscheiden, sodass auch kristalline Verunreinigungen im XRD bestimmt werden können. Da jedoch Gold und Silber beide in der fcc-Struktur kristallisieren, ist hier eine Unterscheidung zwischen Gold und Silber aufgrund der nahe beieinander liegen Beugungswinkel (siehe Tabelle) nicht möglich. Jedoch konnte über die Atomabsorptionsspektroskopie bereits gezeigt werden, dass kein Silber in die Partikel eingebaut worden ist. Für die Messung mittels XRD werden die hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel mittels Gefriertrocknung getrocknet. Mittels der *Scherrer*-Gleichung (vgl. Kapitel 3.3.4) kann die Domänengröße bestimmt werden. Liegen die Partikel einkristallin vor, so entspricht dieses auch der Partikelgröße. Bei anisotropen Partikeln muss hier jedoch auf die jeweilige Kristallfläche geachtet werden. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Durch den Einsatz von CTAB sowie Silbernitrat in der Synthese liegt die Vermutung

nahe, dass Silberbromid gebildet wird. Das Diffraktogramm zeigt jedoch eindeutig, dass kein kristallines Silberbromid in der Probe vorhanden ist.

Tabelle 5.7 Übersicht über die erhaltenen Reflexe aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Vergleich mit den Literaturreflexen. Die Referenzen stammen aus der ICDD-Datenbank für Gold in der fcc-Struktur (00-004-0784).

Reflex gemessen / °2 θ	Literaturreflexe	Kristallfläche
	Gold / °2 θ	Miller Indizes
23,93	--	--
27,36	--	--
30,93	--	--
38,04	38,178	(111)
38,18		
44,42	44,397	(200)
48,97	--	--
52,81	--	--
64,66	64,565	(220)
77,58	77,547	(311)
81,77	81,728	(222)

Die Partikel zeigen die erwartete fcc-Struktur für die Gold-Partikel. Die Reflexe der gemessenen Partikel sind zu leicht höheren Beugungswinkeln verschoben. Der Reflex bei 38 °2 θ besteht aus zwei Reflexen. Die Reflexe, die nicht Gold zugeordnet werden konnten, können kristallinem CTAB zugeordnet werden.

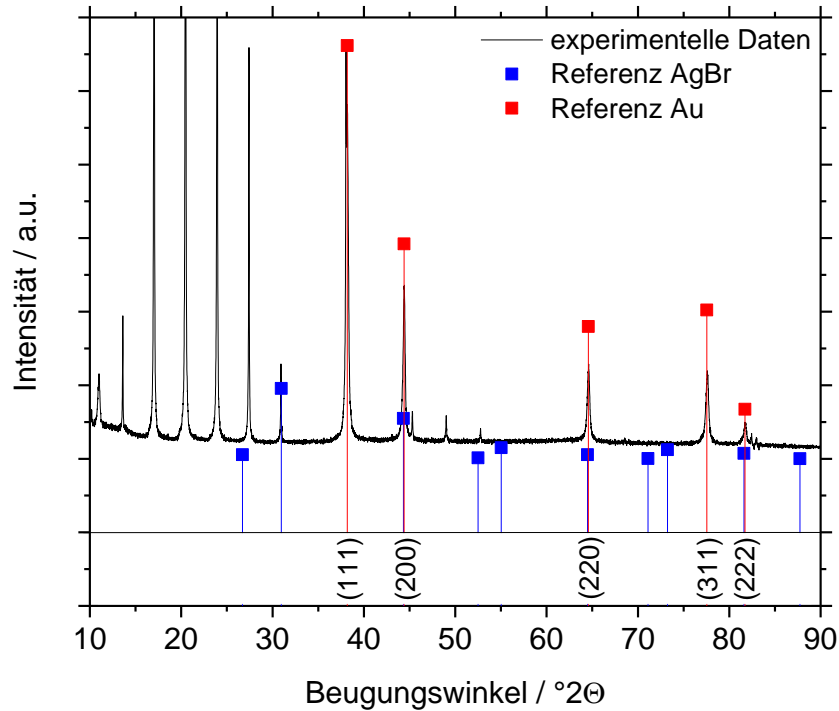


Abbildung 5.13 Röntgenpulverdiffraktogramm der hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel, hergestellt mittels heterogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%. Die Referenzen stammen aus der ICDD-Datenbank für AgBr (01-079-0149) sowie Gold in der fcc-Struktur (00-004-0784).

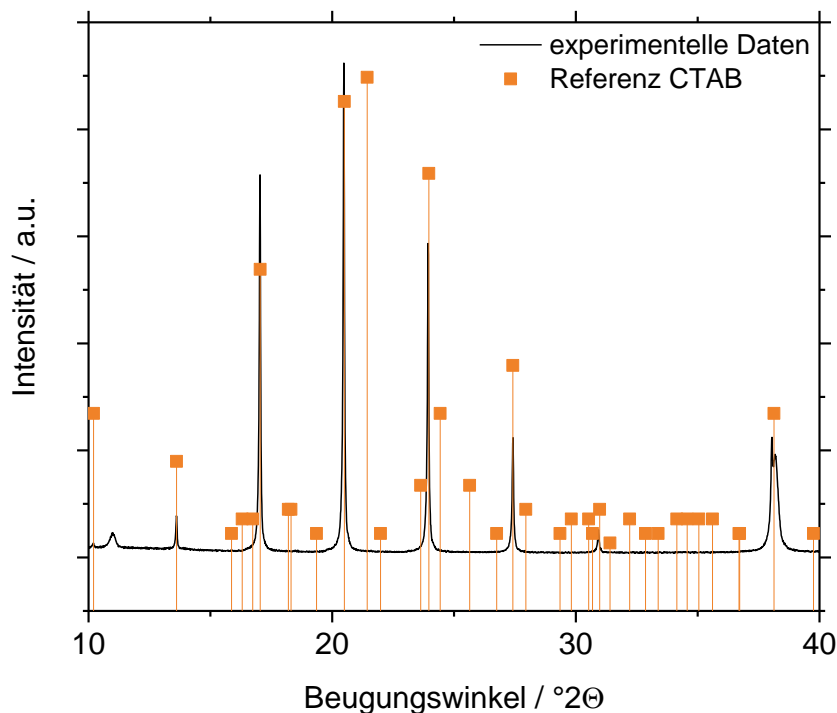


Abbildung 5.14 Vergrößerung des Röntgenpulverdiffraktogramms aus Abbildung 5.13 im Bereich von 10 °2θ bis 40 °2θ. Die Referenz stammt aus der ICDD-Datenbank für Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, $C_{19}H_{42}NBr$) (00-030-1746).

Der Anteil an CTAB in der Probe beträgt 3,61 Gew.-%, was ein erheblicher Anteil ist, welcher im XRD sichtbar wird. Bei der näheren Betrachtung des Diffraktogramms im Bereich von 10 °2θ bis 40 °2θ kann CTAB eindeutig identifiziert werden. Die Reflexe

im experimentell ermittelten Diffraktogramm stimmen größtenteils gut mit den Referenz-Reflexen von CTAB mit den höchsten Intensitäten überein.

Mit Hilfe der *Scherrer*-Gleichung können für die einzelnen Reflexe die Domänengrößen bestimmt werden. Für die {111}-Kristallfläche, welche den Reflex bei $38^\circ 2\theta$ mit der höchsten Intensität aufweist, ergibt sich eine Domänengröße von 59 nm. Bei diesem Reflex ist jedoch auffällig, dass dieser aus zwei Reflexen aufgebaut ist, was sich auf die Halbwertsbreite und damit auf die Bestimmung der Domänengröße auswirkt. Diese Berechnungen werden für jede Kristallfläche durchgeführt, und sind in Tabelle 5.8 dargestellt.

Es werden unterschiedliche Kristallitgrößen für die einzelnen Reflexe berechnet. Die Partikel haben eine komplizierte Morphologie mit einer durchschnittlichen Länge von 68 nm, einem Durchmesser von 35 nm sowie von 47 nm laut REM. Die berechneten Kristallitgrößen mittels *Scherrer*-Gleichung stimmen mit diesen Werten sehr gut überein, und bestätigen das anisotrope Wachstum.

Tabelle 5.8 Die Größe der hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel, die mittels heterogener Nukleation hergestellt wurden mit einem Silber-Anteil in der Synthese von 13,8 mol-%, wurde für die einzelnen Reflexe mittels *Scherrer*-Gleichung bestimmt.

Reflex gemessen / $^\circ 2\theta$	Kristallfläche Miller Indizes	Größe
38,04	(111)	59 nm
38,18		
44,42	(200)	45 nm
64,66	(220)	44 nm
77,58	(311)	38 nm
81,77	(222)	--

Die Auswertung des Röntgenpulverdiffraktogramms mittels *Rietveld*-Verfeinerung ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Anhand der Differenzkurve ist ersichtlich, dass die *Rietveld*-Anpassung für diese komplizierte Morphologie der Partikel schwierig ist. Gold liegt im fcc-Gitter mit einer Gitterkonstante von $4,0821 \text{ \AA}$ vor. Die Gitterkonstante ist damit im Vergleich zur Gitterkonstante von reinem Gold mit einer Gitterkonstante von $4,0784 \text{ \AA}$ ^[95] erhöht. Eine definitive Aussage, ob Silber in dieser Probe vorhanden ist, kann anhand der *Rietveld*-Verfeinerung nicht getroffen werden. Es konnte bereits

von *Ristig et al.* gezeigt werden, dass sphärische Gold/Silber-Nanopartikel nicht der *Vegard'schen* Regel folgen. Nach der *Vegard'schen* Regel sollte eine lineare Abhängigkeit der Gitterparameter in einer Legierung mit nahezu gleichen Atomradien vorliegen, jedoch zeigt sich für legierte Nanopartikel eine negative Abweichung von dieser Linearität.^[160-161] Die durchschnittliche Kristallitgröße, die mittels *Rietveld*-Verfeinerung bestimmt wurde, beträgt 45 nm, und ist damit vergleichbar mit der Größe der Partikel. Dieses Ergebnis stützt damit die Ergebnisse der STEM-Aufnahmen, dass die Partikel einkristallin vorliegen.

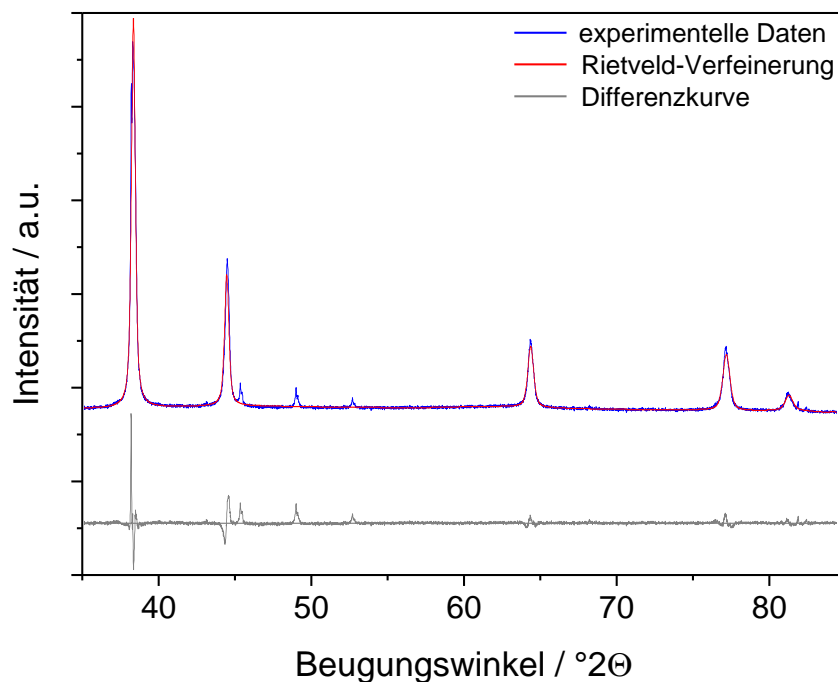


Abbildung 5.15 *Rietveld*-Verfeinerung der hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel, hergestellt mittels heterogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Das IR-Spektrum der Gold-Nanopartikel sowie ein Vergleich mit den für CTAB erwarteten Banden im IR-Spektrum zeigen, dass auf der Oberfläche der Partikel CTAB vorhanden ist. CTAB dient damit als stabilisierendes Agens. Es ist zudem ein Peak bei 2300 cm^{-1} zu erkennen, der nicht eindeutig zugeordnet werden kann.

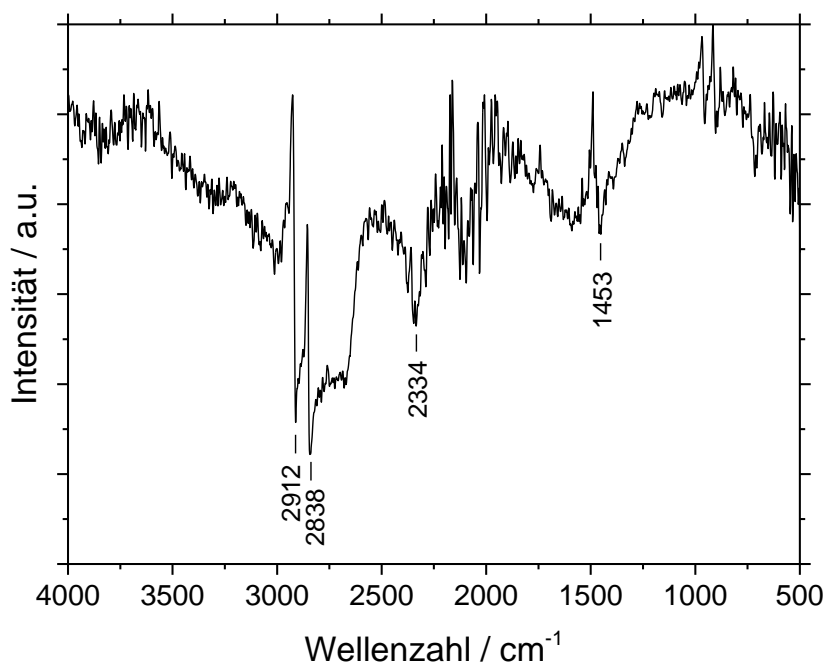


Abbildung 5.16 IR-Spektrum der Gold-Nanopartikel, stabilisiert mit CTAB, hergestellt mittels heterogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Tabelle 5.9 Auflistung der IR-Daten der hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel, stabilisiert mit CTAB, im Vergleich zu reinem CTAB. Dabei steht ν für Valenzschwingungen des Moleküls, während δ für Deformationsschwingungen des Moleküls steht. Der Indizes stehen für symmetrische (s) bzw. asymmetrische (as) Schwingungen.

Banden der Partikel / cm^{-1}	Zuordnung	Banden von CTAB / cm^{-1}
2912	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2915
2838	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2848
2334	--	--
1453	$\delta(\text{CH}_2)$	1461
--	$\nu(\text{C-N})$	961
--	--	718

In der Literatur ist beschrieben, dass Gold-Nanostäbchen eine intensive Fluoreszenz bei einer Emissionswellenlänge von 480 nm aufweisen.^[156, 162-163] Daher wurde auch von den hundeknochenförmigen Nanopartikeln ein Fluoreszenzspektrum mit einer Anregungswellenlänge von 480 nm aufgenommen. Allerdings zeigen die Nanopartikel keine Fluoreszenz.

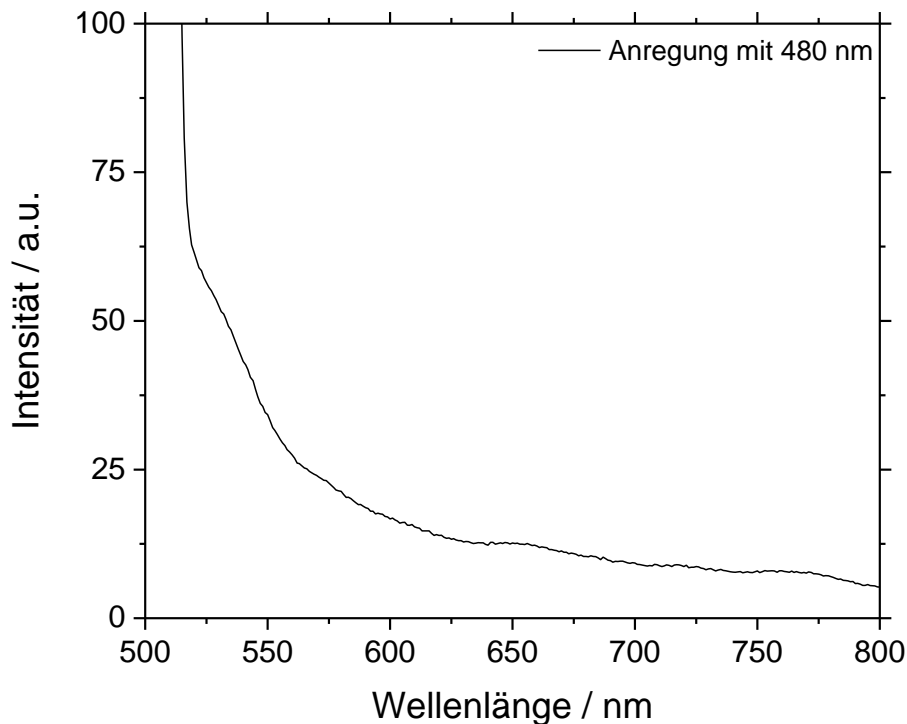


Abbildung 5.17 Fluoreszenzspektrum der hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel, hergestellt über heterogene Nukleation. Die Anregung erfolgte mit einer Wellenlänge von 480 nm. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Über die heterogene Nukleation ist es möglich, hundeknochenförmige Gold-Nanopartikel zu erzeugen. Die Länge der Partikel ist mit 70 nm und einem Durchmesser von 35 nm bzw. knapp 50 nm weder besonders groß, noch besonders klein, allerdings ist das Aspektverhältnis mit 1,5 bzw. 2,0 für elongierte Partikel verhältnismäßig gering. Im Weiteren sollen die Reaktionszeit, das Reduktionsmittel, das *capping agent* bzw. Templat als auch das Verhältnis von Gold zu Silber in der Synthese variiert werden, um die jeweiligen Einflüsse auf die Partikelbildung zu untersuchen.

5.1.2.1 Variation der Reaktionszeit

Zuvor konnte bereits gezeigt werden, dass der Umsatz der Reaktion bei etwa 75 % liegt. Somit ist auch nach 18 Stunden noch Edukt vorhanden, welches umgesetzt werden könnte, sodass die Reaktionszeit auf 38 Stunden erhöht wurde. Das UV/Vis-Spektrum zeigt jedoch nur eine geringe Veränderung. Es sind drei Plasmonenresonanz-Absorptionen erkennbar, die auf die hundeknochenförmige Morphologie der Partikel deuten. Diese liegen bei 530 nm, 600 nm sowie 690 nm. Damit zeigt die erste Absorptionsbande bei 530 nm eine bathochrome Verschiebung und die dritte Absorptionsbande bei 690 nm eine hypsochrome Verschiebung im Vergleich zu der Standard-Synthese mit einer Reaktionszeit von 18 Stunden.

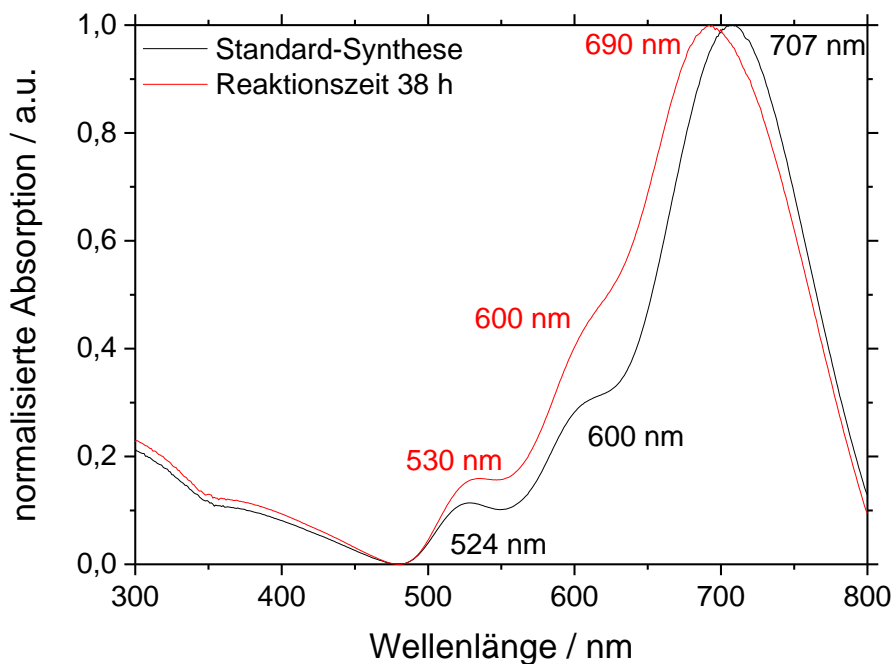


Abbildung 5.18 UV/Vis-Absorptionsspektrum der Gold-Nanopartikel nach Erhöhung der Reaktionszeit von 18 h auf 38 h. Die Synthese erfolgte über heterogene Nukleation. Es sind zum besseren Vergleich die Spektren der Standard-Synthese (schwarz) sowie bei erhöhter Reaktionszeit (rot) dargestellt. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Die REM-Aufnahme zeigt die gleiche, hundeknochenförmige Morphologie wie zuvor. Die Länge der Partikel beträgt durchschnittlich 75 nm, der Durchmesser 36 nm bzw. 48 nm. Damit ergeben sich Aspektverhältnisse von 2,1 bzw. 1,6. Die Aspektverhältnisse der Partikel sind damit minimal größer, während die Durchmesser der Partikel im Vergleich zur Standard-Synthese gleichgeblieben sind.

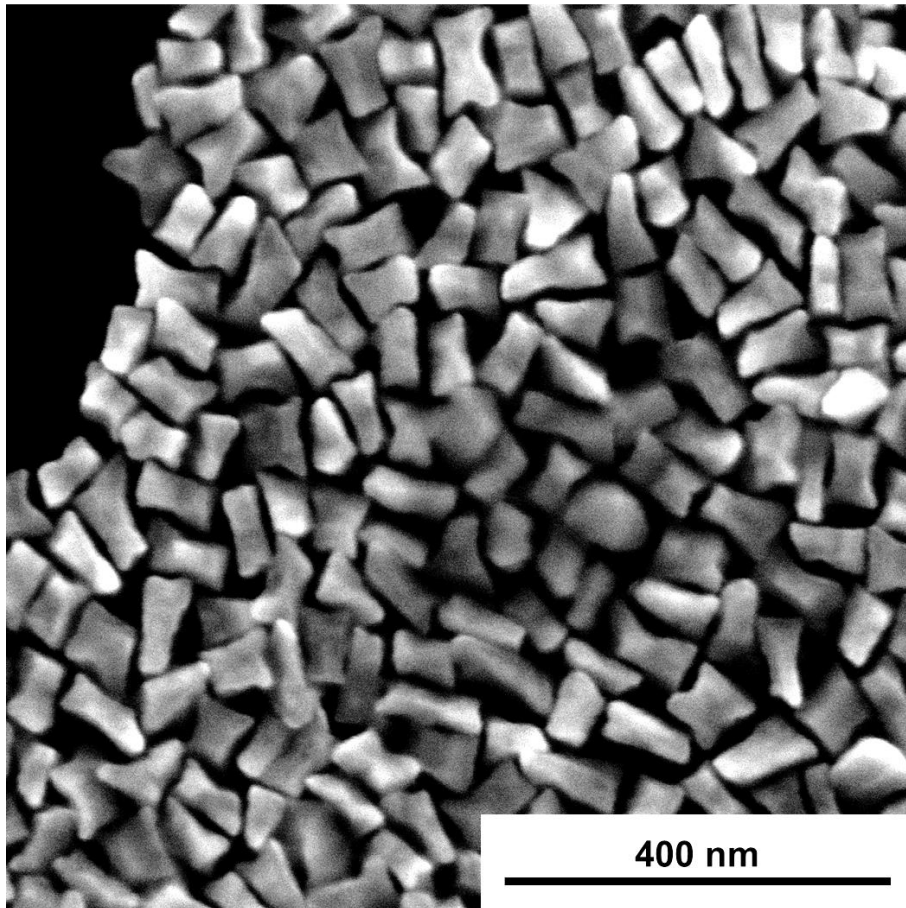


Abbildung 5.19 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Gold-Nanopartikel nach Erhöhung der Reaktionszeit von 18 h auf 38 h. Die Synthese erfolgte über heterogene Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Auch die Ergebnisse der Dynamischen Lichtstreuung zeigen ähnliche Ergebnisse wie in der Synthese zuvor. Es ist eine bimodale Größenverteilung zu erkennen mit einem durchschnittlichen hydrodynamischen Durchmesser von 20 nm. Dabei liegen die Maxima der beiden Peaks bei 84 nm sowie 11 nm. Der PDI liegt bei 0,505 und das Zetapotential bei +37 mV. Auch hier wird der hydrodynamische Durchmesser der Partikel im Vergleich zu den REM-Aufnahmen deutlich unterschätzt, was auf die Absorption des Laserlichtes zurückzuführen sein könnte.

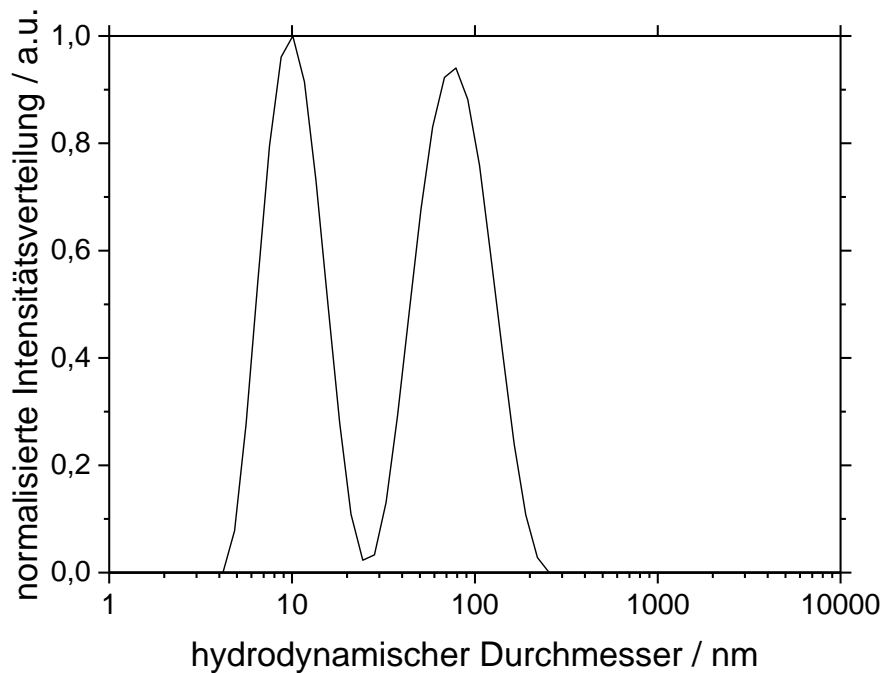


Abbildung 5.20 Ergebnisse der Größenanalyse der hundeknochenförmigen Nanopartikel mittels Dynamischer Lichtstreuung. Die Synthese erfolgte über heterogene Nukleation. Die Reaktionszeit wurde von 18 h auf 38 h erhöht. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen ebenso einen geringen Silber-Anteil in den erhaltenen Partikeln. Es wird auch nach einer erhöhten Reaktionszeit kein Silber in die Partikel eingebaut.

Tabelle 5.10 Mittels Atomabsorptionsspektroskopie ermittelte Gold- und Silber-Anteile in den hundeknochenförmigen Nanopartikeln für die Erhöhung der Reaktionszeit von 18 h auf 38 h. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%. Die Messungen wurden aus Dispersion durchgeführt.

<i>Gold</i>		<i>Silber</i>	
/ Gew.-%	/ mol-%	/ Gew.-%	/ mol-%
99,20	98,6	0,80	1,5

Eine Erhöhung der Reaktionszeit hat somit keinen nennenswerten Einfluss auf die Form oder Zusammensetzung der hundeknochenförmigen Partikel. Die Partikel zeigen aufgrund ihrer Form ein eindeutiges UV/Vis-Spektrum mit drei Plasmonenresonanz-Absorptionen. Um zu klären, ob diese Form erst mit der Zeit oder bereits zu Beginn der Synthese gebildet wird, wird die Synthese zeitabhängig mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Dabei erfolgt keine Aufreinigung der Partikel.

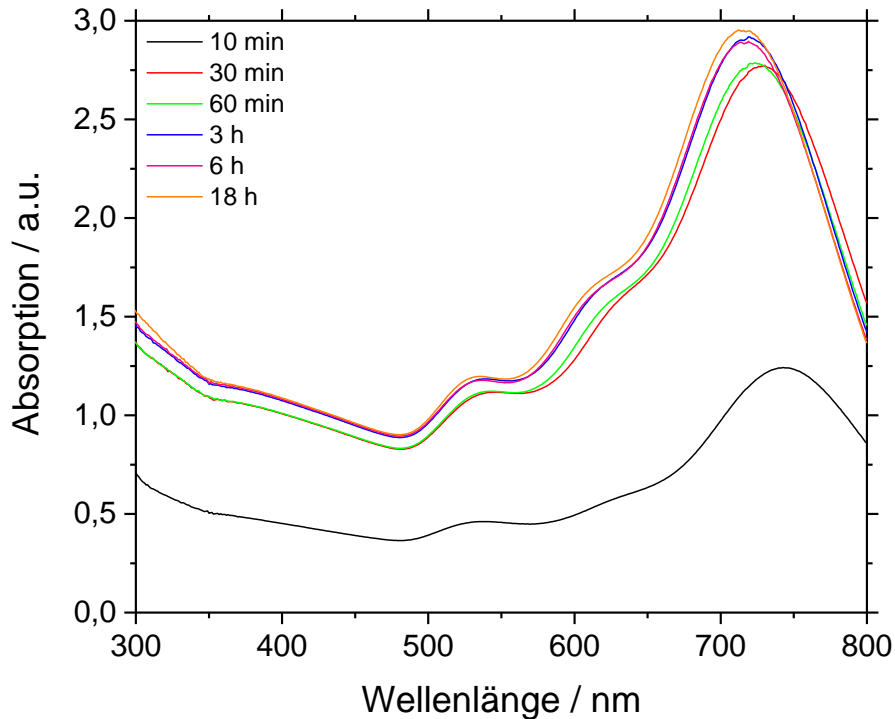


Abbildung 5.21 UV/Vis-Absorptionsspektrum der hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel. Die Synthese erfolgte über heterogene Nukleation. Die Dispersion wurde vor Vermessung nicht aufgereinigt. Es ist die zeitliche Abhängigkeit der Synthese dargestellt. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Es ist eindeutig, dass nach 10 Minuten bereits die Morphologie der Partikel gebildet wurde, die zuvor gezeigt wurde (vgl. Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9), was anhand der drei Absorptionsbanden erkennbar ist. Die Zunahme an Intensität der Plasmonenresonanz-Absorption ist in den ersten 30 Minuten am höchsten, danach zeigen sich nur noch geringe Änderungen in der Plasmonenresonanz-Absorption. Es ist jedoch eine hypsochrome Verschiebung der Maxima zu erkennen. Die größte bathochrome Verschiebung der longitudinalen lokalen Oberflächenplasmonenresonanz ist zu Beginn der Synthese nach etwa 10 Minuten beobachtbar. Dies stimmt mit den Beobachtungen von *Park et al.* überein. Es wird zunächst die Länge der elongierten Partikel ausgebildet, danach findet eine Vereinheitlichung der Seiten der Stäbchen sowie eine Umbildung zur thermodynamisch stabilsten Form statt. Nach etwa 10 Minuten wird so das maximale Aspektverhältnis der Partikel erhalten und damit die höchste Wellenlänge im UV/Vis-Spektrum detektiert.^[17]

5.1.2.2 Variation des Reduktionsmittels

Als nächstes soll der Einfluss des schwachen Reduktionsmittels untersucht werden. Für die Synthese von elongierten Gold-Nanopartikeln wird meist Ascorbinsäure verwendet. Da in dieser Arbeit jedoch Natriumascorbat verwendet worden ist, soll die Synthese ebenfalls mit Ascorbinsäure durchgeführt werden. Der pH-Wert der Reaktionslösung mit Ascorbinsäure beträgt 2,4, während der pH-Wert mit Natriumascorbat als Reduktionsmittel 2,6 beträgt.

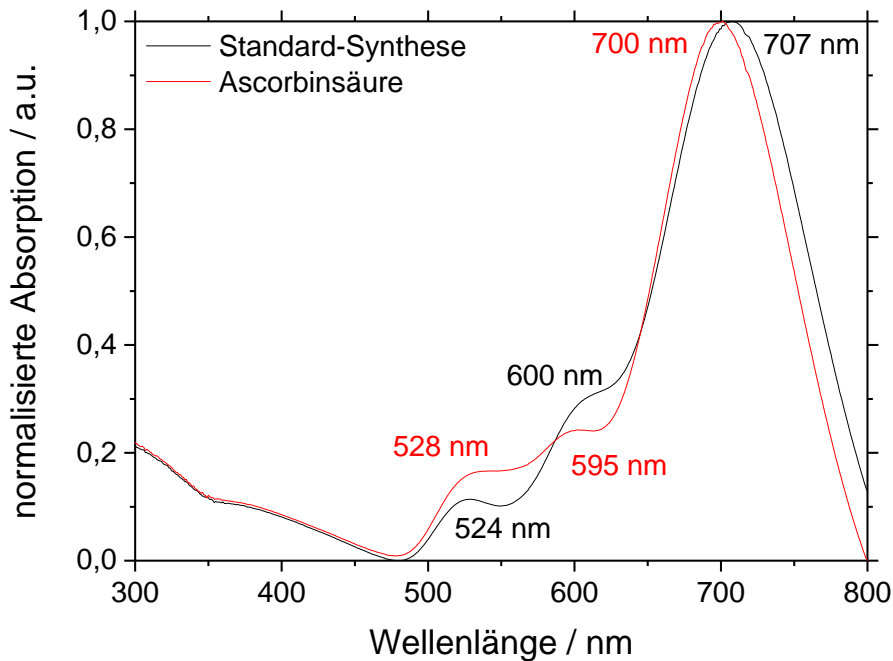


Abbildung 5.22 UV/Vis-Absorptionsspektrum der hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel. Als Reduktionsmittel wurde Ascorbinsäure anstelle von Natriumascorbat verwendet. Die Synthese erfolgte über heterogene Nukleation. Es sind die Spektren für die Standard-Synthese (schwarz) sowie für die Synthese mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel (rot) dargestellt. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum zeigt kaum Unterschiede zur Standard-Synthese. Auch hier sind drei Absorptionsbanden aufgrund der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz-Absorptionen zu erkennen, was auf eine gleiche Morphologie wie zuvor hindeutet. Die erste Absorptionsbande bei 528 nm zeigt eine leichte Verschiebung zu höheren Wellenlängen, also eine bathochrome Verschiebung, während die beiden weiteren Absorptionsbanden jeweils eine leichte Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen und damit eine hypsochrome Verschiebung aufweisen.

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme bestätigt die Vermutung, dass die Partikel die gleiche Morphologie besitzen wie zuvor, und auch die Größe der Partikel hat sich nicht geändert. Die Länge der Partikel beträgt 68 nm, der Durchmesser an der schmalsten Stelle 34 nm und der Durchmesser an den Enden 42 nm. Daraus

ergeben sich Aspektverhältnisse von 2,0 bzw. 1,6. Die Wahl des schwachen Reduktionsmittels zwischen Ascorbinsäure und Natriumascorbat scheint damit keinen nennenswerten Einfluss auf die resultierende Form und Größe der Partikel zu besitzen.

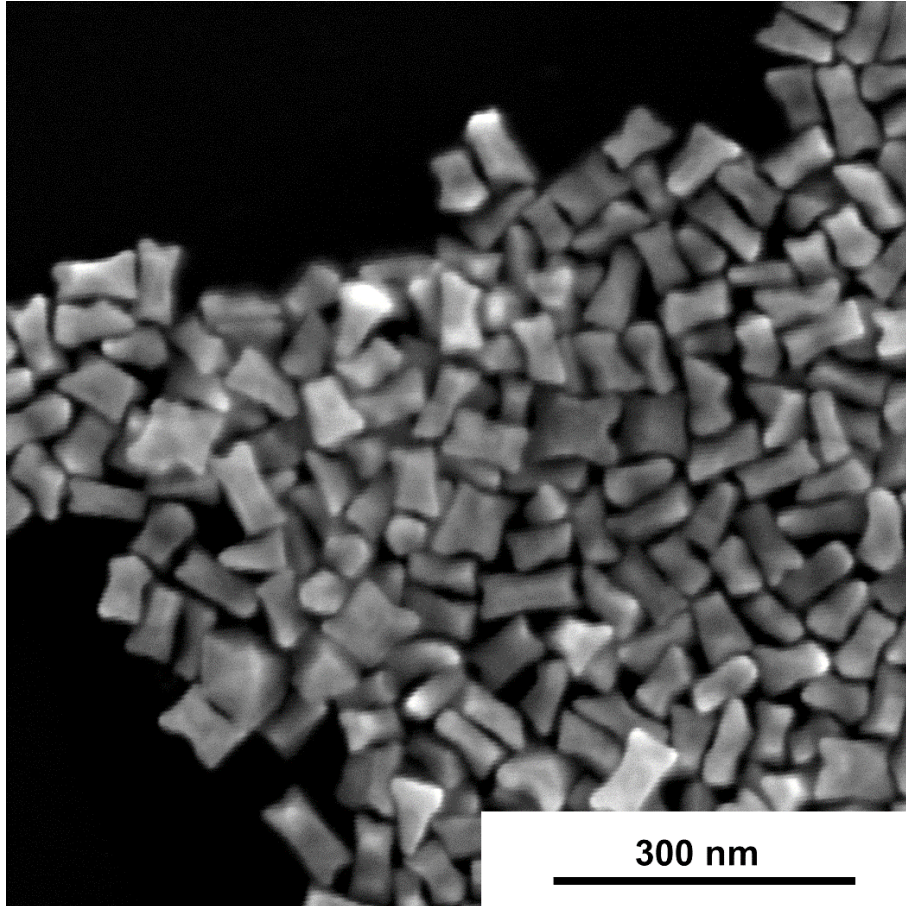


Abbildung 5.23 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Gold-Nanopartikel. Im Vergleich zu den zuvor synthetisierten Nanopartikeln wurde hier als Reduktionsmittel Ascorbinsäure anstelle von Natriumascorbat verwendet. Die Synthese erfolgte über heterogene Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Die Dynamische Lichtstreuung zeigt ebenso ähnliche Ergebnisse wie zuvor. Der durchschnittliche hydrodynamische Durchmesser wird mit 17 nm angegeben, wobei auch hier eine bimodale Größenverteilung erkennbar ist. Die Partikelgröße wird wieder deutlich unterschätzt. Die Maxima der Peaks liegen bei 87 nm sowie 12 nm mit einem PDI von 0,472 und einem positiven Zetapotential von +24 mV.

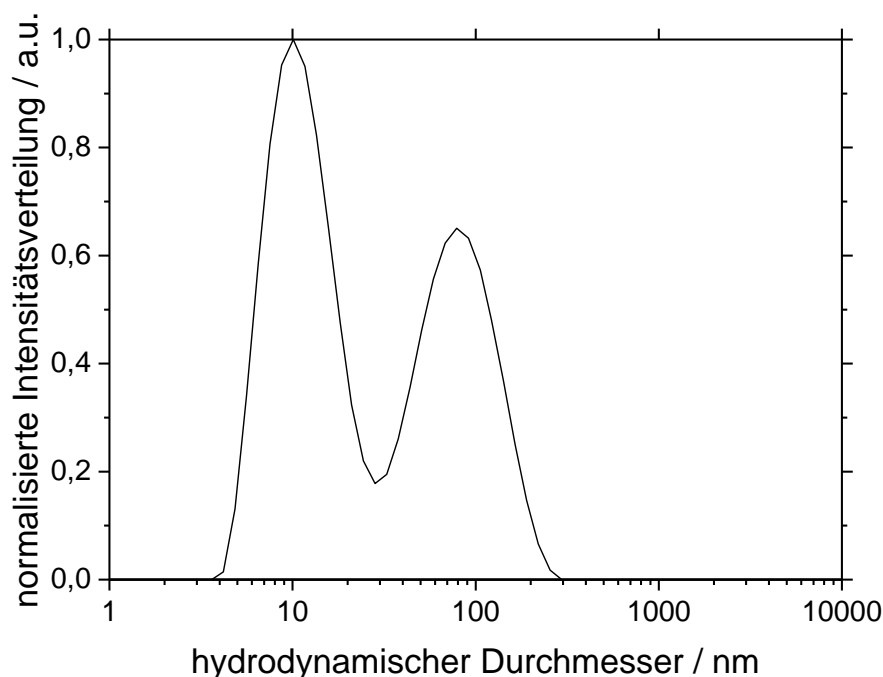


Abbildung 5.24 Ergebnisse der Größenanalyse der Gold-Nanopartikel mittels Dynamischer Lichtstreuung. Die Synthese erfolgte über heterogene Nukleation. Als Reduktionsmittel wurde Ascorbinsäure anstelle von Natriumascorbat verwendet. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind auch mit den Ergebnissen der Synthese mit Natriumascorbat vergleichbar. In den resultierenden Partikeln konnte ein geringer Anteil an Silber von 1,3 mol-% bestimmt werden.

Tabelle 5.11 Mittels Atomabsorptionsspektroskopie ermittelte Gold- und Silber-Anteile in den hundeknochenförmigen Nanopartikeln für die Synthese mit Ascorbinsäure anstelle von Natriumascorbat als schwachem Reduktionsmittel. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%. Die Messungen wurden aus Dispersion durchgeführt.

Gold		Silber	
/ Gew.-%	/ mol-%	/ Gew.-%	/ mol-%
99,26	98,7	0,74	1,3

Die Variation des Reduktionsmittels von Natriumascorbat auf Ascorbinsäure scheint somit keinen Einfluss auf die resultierenden Partikel zu besitzen. Die pH-Werte der Reaktionslösungen mit Ascorbinsäure bzw. Natriumascorbat zeigen einen geringen Unterschied. Bei einem pH-Wert unter 4 sollte jedoch das Natriumascorbat wie die Ascorbinsäure protoniert vorliegen aufgrund des pK_a -Wertes von Natriumascorbat ($pK_a = 4,1^{[164]}$). Mit beiden Reduktionsmitteln werden vergleichbare Partikel-Morphologien gebildet mit vergleichbaren Größen, vergleichbaren Plasmonenresonanzen sowie vergleichbaren Silber-Anteilen.

5.1.2.3 Variation der Reaktionstemperatur

Des Weiteren soll der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Bildung der hundeknochenförmigen Gold-Partikel untersucht werden. Die Synthese wird bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C durchgeführt, während in der Literatur die Synthesen bei Raumtemperatur^[17, 165] oder bei 25 °C^[15, 82] durchgeführt werden. Die *Krafft*-Temperatur von CTAB liegt in wässrigen Systemen bei 26 °C.^[13-14] Unterhalb dieser Temperatur ist die Ausbildung von Mizellen sehr gering.

Bei 25 °C ist zu beobachten, dass die Mischung aus CTAB und Wasser trüb bleibt, während sich eine farblose Mischung bei 30 °C bildet. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum in Abbildung 5.25 weist nur noch zwei eng beieinanderliegende Plasmonenresonanz-Absorptionen unterhalb von 600 nm auf. Dies weist auf Partikel mit einer höheren Symmetrie hin als zuvor. Für Gold-Nanostäbchen liegen die Absorptionen zudem sehr eng beieinander, sodass stäbchenförmige Partikel mit einem kleinen Aspektverhältnis angenommen werden.

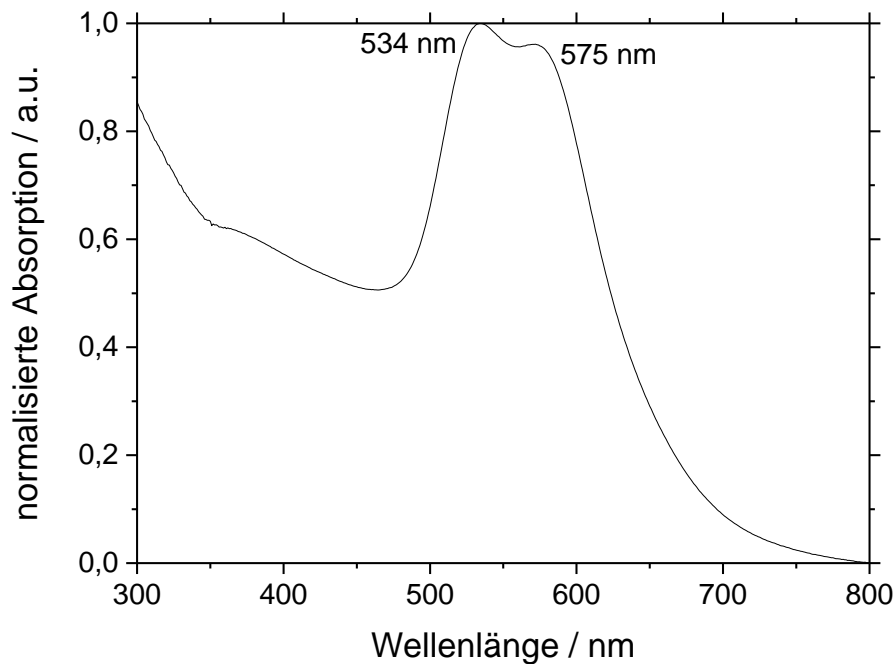


Abbildung 5.25 UV/Vis-Absorptionsspektrum der Gold-Nanopartikel, hergestellt mittels heterogener Nukleation. Es wurde als Reduktionsmittel Ascorbinsäure anstelle von Natriumascorbat verwendet, und zusätzlich wurde die Reaktionstemperatur von 30 °C auf 25 °C reduziert. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Die REM-Aufnahme bestätigt die Vermutung von stäbchenförmigen Partikeln. Die Länge der Partikel beträgt durchschnittlich 53 nm und der Durchmesser 36 nm. Dies entspricht einem Aspektverhältnis von 1,5. Es ist ungewöhnlich, dass das UV/Vis-Spektrum bei dieser Morphologie und diesem Aspektverhältnis zwei sehr dicht beieinanderliegende Peaks zeigt. Zudem ist die Intensität der zweiten

Absorptionsbande, die auf die longitudinale Plasmonenresonanz zurückzuführen ist, geringer als die Intensität der ersten Absorptionsbande.

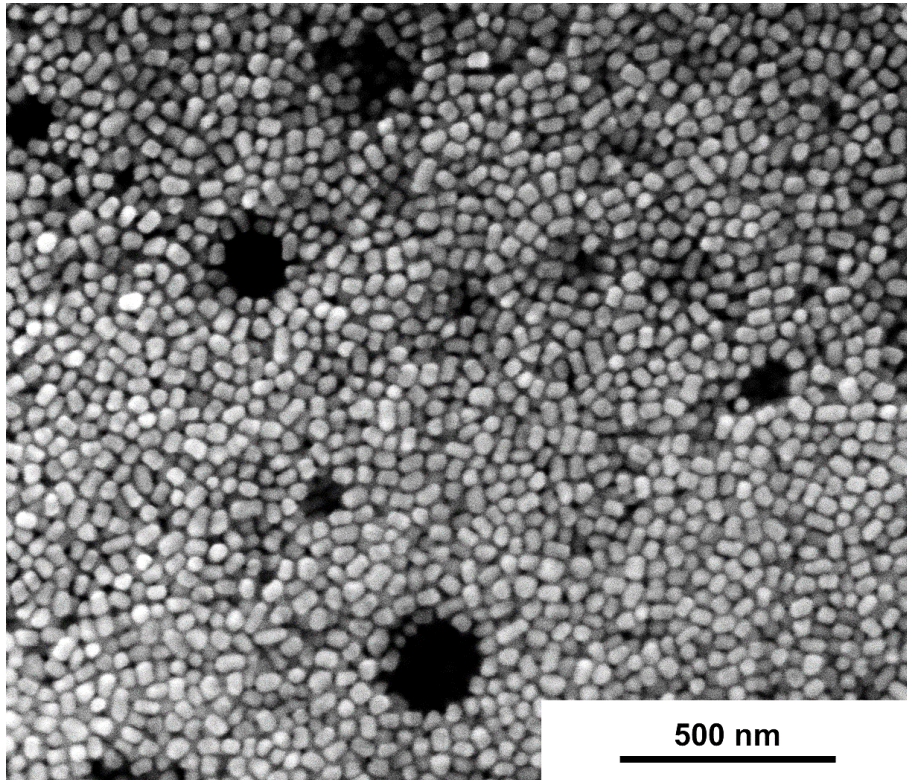


Abbildung 5.26 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Gold-Nanopartikel. Die Synthese erfolgte über heterogene Nukleation. Es wurde als Reduktionsmittel Ascorbinsäure anstelle von Natriumascorbat verwendet, und zusätzlich wurde die Reaktionstemperatur von 30 °C auf 25 °C reduziert. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Die Größenanalyse mittels Dynamischer Lichtstreuung gibt einen mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 39 nm an. Im Vergleich zu den vorherigen Messungen ist dieser Wert deutlich größer, obwohl die Partikel kleiner als zuvor sind. Es ist wiederum eine bimodale Verteilung erkennbar. Die Maxima der Peaks liegen bei 88 nm sowie 12 nm mit einem PDI von 0,529. Das Zetapotential beträgt +33 mV. Aufgrund der unterschiedlichen Partikelmorphologie ergibt sich keine Absorption der Partikel im Bereich des verwendeten Laser-Lichtes, sodass dieser Messfehler ausgeschlossen werden kann. Dennoch wird der hydrodynamische Durchmesser deutlich zu gering angegeben, da die Partikel laut REM eine Länge von 53 nm und einen Durchmesser von 36 nm aufweisen. Dies könnte auf die stäbchenförmige Morphologie der Partikel zurückzuführen sein.

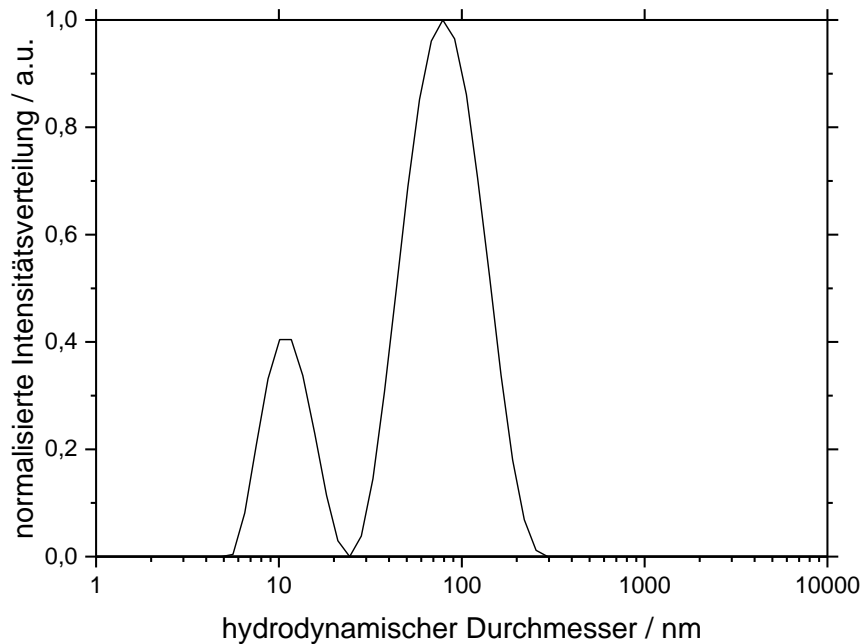


Abbildung 5.27 Ergebnisse der Größenanalyse der stäbchenförmigen Gold-Nanopartikel mittels Dynamischer Lichtstreuung, hergestellt mittels heterogener Nukleation. Es wurde als Reduktionsmittel Ascorbinsäure anstelle von Natriumascorbat verwendet, und zusätzlich wurde die Reaktionstemperatur von 30 °C auf 25 °C reduziert. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Die Bestimmung der Gold- sowie Silber-Anteile in den resultierenden Partikeln zeigt keine Änderung der Anteile, trotz Änderung der Morphologie der Partikel.

Tabelle 5.12 Mittels Atomabsorptionsspektroskopie ermittelte Gold- und Silber-Anteile in den stäbchenförmigen Nanopartikeln für die Synthese mit Ascorbinsäure anstelle von Natriumascorbat sowie einer Reduktion der Reaktionstemperatur von 30 °C auf 25 °C. Die Synthese erfolgte über heterogene Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%. Die Messungen wurden in Dispersion durchgeführt.

Gold		Silber	
/ Gew.-%	/ mol-%	/ Gew.-%	/ mol-%
99,19	98,5	0,81	1,5

Bei einer Reduktion der Reaktionstemperatur auf 25 °C bilden sich sehr kurze Stäbchen, es ist aber nicht die gleiche Morphologie wie zuvor erkennbar. Diese Reaktionstemperatur liegt unterhalb der *Krafft*-Temperatur von CTAB, sodass sich weniger Mizellen in Wasser bilden. Dieses könnte auf die Wirkungsweise von CTAB als *capping agent* hindeuten, da sich unterhalb der *Krafft*-Temperatur von CTAB stäbchenförmige Strukturen anstelle der hundeknochenförmigen Struktur ausbilden.

5.1.2.4 Variation des Tensids

In der Standard-Synthese wird Cetyltrimethylammoniumbromid eingesetzt, um elongierte Partikel zu bilden. Dabei ist noch nicht geklärt, ob es als *capping agent* oder als Templat dient. CTAB wirkt jedoch auch als Stabilisator.^[15, 17, 82] Da CTAB als Anion ein Bromid-Ion besitzt, und dieses mit Silber-Ionen in der Synthese einen schwerlöslichen Niederschlag bilden könnte, wurde das Bromid-Anion durch Fällung mit Silbernitrat gegen das Nitrat-Ion ausgetauscht. Es entsteht Cetyltrimethylammoniumnitrat (CTAN).

Das hergestellte CTAN wird in der Synthese der hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel anstelle des CTAB eingesetzt. Das resultierende UV/Vis-Absorptionsspektrum zeigt nur eine Absorptionsbande bei 550 nm, was typisch für sphärische Gold-Nanopartikel ist. Auffällig bei dieser Synthese ist, dass CTAN bei 30 °C eine trübe Mischung bildet und sich nicht vollständig auflöst.

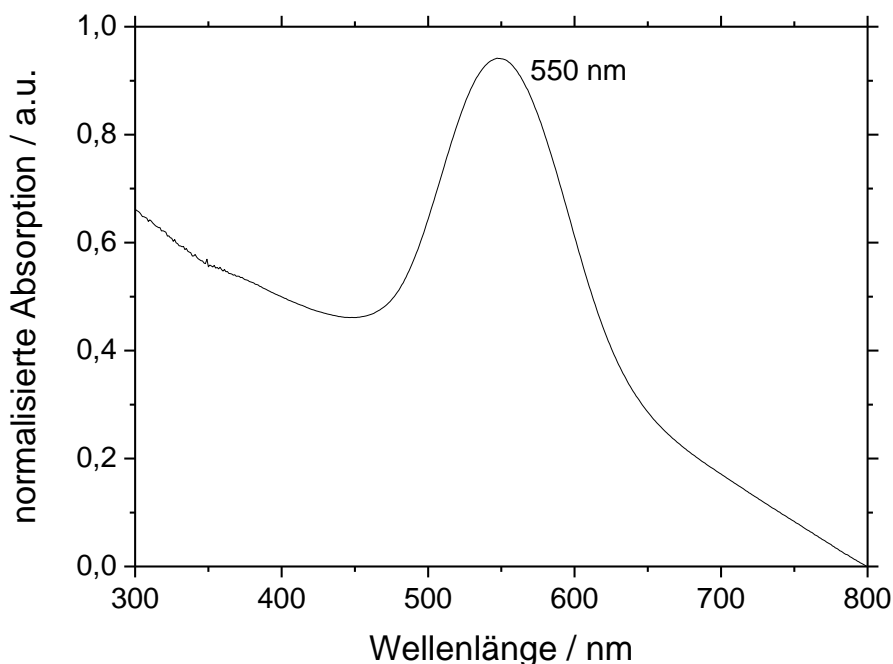


Abbildung 5.28 UV/Vis-Absorptionsspektrum der Gold-Nanopartikel, hergestellt mittels heterogener Nukleation. Anstelle von CTAB wurde CTAN in der Synthese verwendet. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Die REM-Aufnahme zeigt nahezu sphärische Partikel, die jedoch keine einheitlichen Strukturen besitzen. Neben den sphärischen Partikeln sind einige Plättchen mit unterschiedlichen Formen wie Dreiecken erkennbar. Die Strukturen sind ungeordnet. Die Größe der Partikel beträgt durchschnittlich 47 nm. Die kleinsten Partikel sind etwa 25 nm groß, während die größten Partikel einen Durchmesser von 75 nm haben.

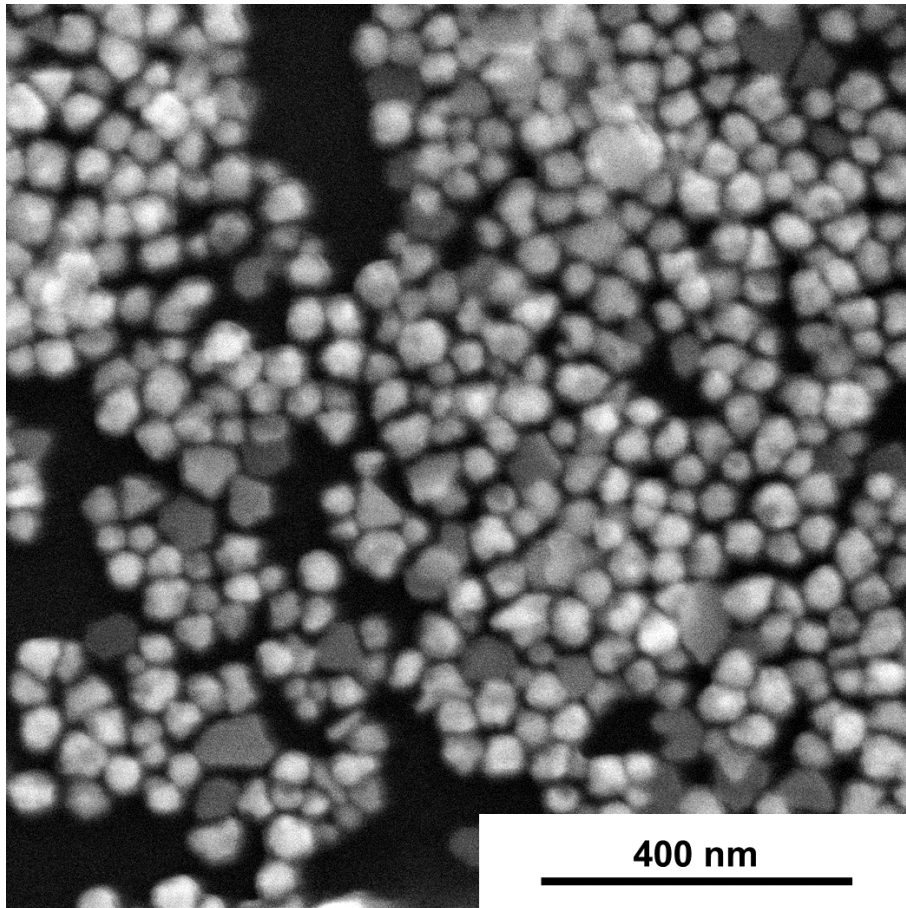


Abbildung 5.29 REM-Aufnahme der Gold-Nanopartikel. Die Synthese erfolgte über heterogene Nukleation. Anstelle von CTAB wurde als Stabilisierungsreagenz CTAN verwendet. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Die Größenanalyse der Gold-Nanopartikel mittels Dynamischer Lichtstreuung zeigt trotz der eher sphärischen Partikel eine bimodale Verteilung, wobei der zweite Peak deutlich größer ist. Der hydrodynamische Durchmesser wird mit knapp 50 nm angegeben und ist damit bereits deutlich größer als die zuvor ermittelten hydrodynamischen Durchmesser der Gold-Nanopartikel. Dieser hydrodynamische Durchmesser stimmt gut mit den mittels REM ermittelten Ergebnissen einer Größe von durchschnittlich 47 nm überein. Die Peaks haben ihre Maxima bei 95 nm sowie knapp 7 nm, was mit den Ergebnissen aus dem REM nicht übereinstimmt. Der PDI liegt bei 0,515, was bei nahezu sphärischen Partikeln auf eine polydisperse Verteilung der Partikel hindeutet und gut mit der REM-Aufnahme übereinstimmt. Das Zetapotential liegt bei +46,0 mV. Die Partikel in dieser Probe absorbieren weder das Laser-Licht, noch liegt eine von sphärischen Partikeln unterschiedliche Morphologie vor.

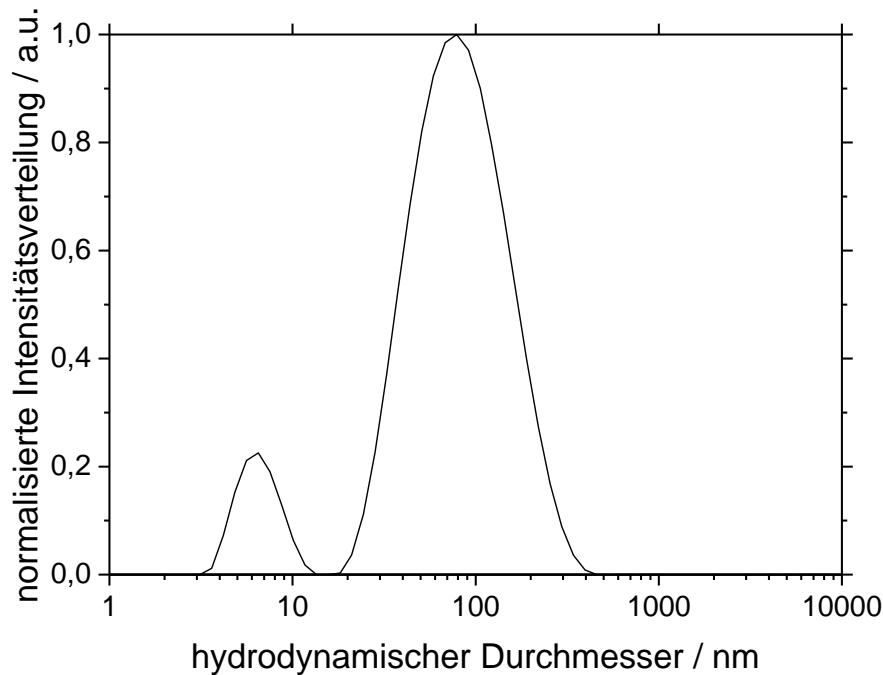


Abbildung 5.30 Größenanalyse der Gold-Nanopartikel mittels Dynamischer Lichtstreuung, hergestellt mittels heterogener Nukleation. Die Synthese wurde mit CTAN anstelle von CTAB durchgeführt. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%.

Obwohl lediglich sphärische Partikel in dieser Synthese entstanden sind, wurden die Anteile an Silber und Gold in der Synthese bestimmt. Der Anteil an Silber ist mit 11,1 mol-% in den Partikeln deutlich höher als zuvor. Dies zeigt, dass das Bromid-Anion in der Synthese das Silber möglicherweise durch Ausfällung von Silber-Bromid entfernt wurde, und somit nur wenig Silber für den Einbau in die Partikel zur Verfügung steht.

Tabelle 5.13 Mittels Atomabsorptionsspektroskopie ermittelte Gold- und Silber-Anteile in den Nanopartikeln für die Synthese mit CTAN anstelle von CTAB. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 13,8 mol-%. Die Messungen wurden aus Dispersion durchgeführt.

Gold		Silber	
/ Gew.-%	/ mol-%	/ Gew.-%	/ mol-%
93,60	88,9	6,40	11,1

Das Ersetzen des Bromid-Anions in CTAB durch ein Nitrat-Anion führt bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen nicht zur Bildung der gewünschten Morphologie. Es wird jedoch mehr Silber in die Partikel eingebaut als zuvor. Das Bromid-Anion scheint damit ein wichtiger Bestandteil von CTAB zu sein, um eine definierte Morphologie der Gold-Nanopartikel zu erhalten.

5.1.2.5 Variation des Verhältnisses von Gold zu Silber

Bisher wurden die Reaktionszeit, das verwendete Reduktionsmittel, die Reaktionstemperatur sowie das *capping agent* bzw. Templat in der Synthese variiert. Die Verhältnisse an Gold zu Silber wurden bisher mit einem Silber-Anteil von 13,8 mol-% konstant gehalten. Nun soll der Silber-Anteil in der Synthese von 0 mol-% Silber bis 50 mol-% Silber variiert werden und so der Einfluss auf die Form der Nanopartikel und deren Zusammensetzung untersucht werden. Dabei bleibt jedoch die Gesamtkonzentration der Metallsalze konstant. In den bisher dargestellten hundeknochenförmigen Gold-Partikeln wurden sehr geringe Silber-Anteile von unter 2 mol-% detektiert.

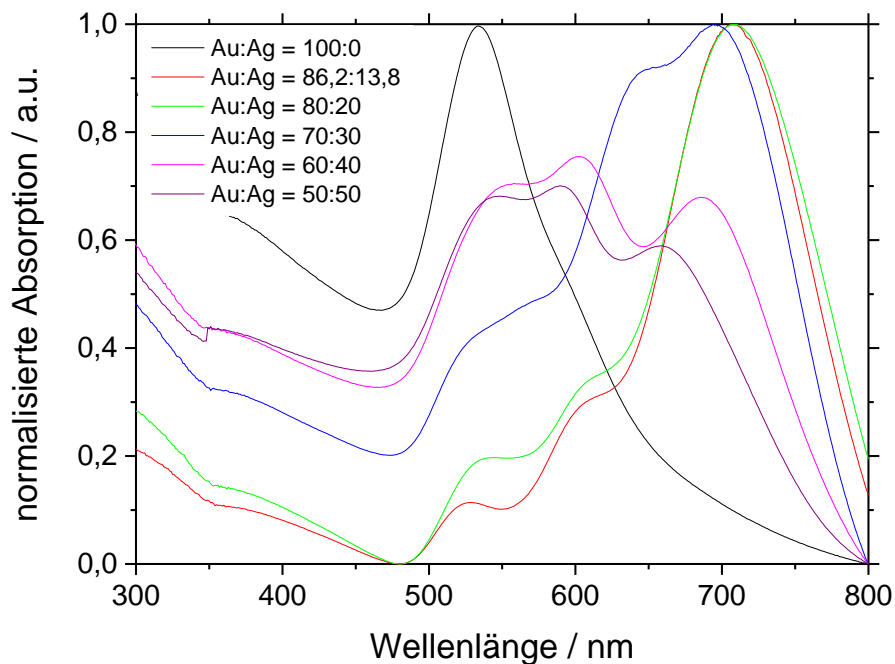


Abbildung 5.31 UV/Vis-Absorptionsspektren der Gold-Nanopartikel in Abhängigkeit der eingesetzten Verhältnisse von Gold zu Silber. Die Synthesen erfolgten über heterogene Nukleation.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum weist geringe Veränderungen für alle Zusammensetzungen auf. Auffallend ist, dass ohne zugesetztes Silber nur eine lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz-Absorption bei etwa 540 nm zu erkennen ist. Dieses deutet auf sphärische Gold-Nanopartikel hin. Bei den übrigen Zusammensetzungen, in denen Silber enthalten ist, sind Änderungen im Spektrum erkennbar, es sind aber für alle Silber-Anteile drei LSPR-Absorptionen zu erkennen. Die transversale Oszillation der Partikel ist für alle Synthesen bei 530 nm bis 550 nm erkennbar. Diese Absorptionsbande ist relativ konstant und verändert sich nur in der Intensität im Verhältnis zu den anderen Absorptionsbanden. Eine weitere Absorptionsbande ist bei knapp 600 nm zu erkennen. Einzige Ausnahme bilden die

Partikel mit einem eingesetzten Silber-Anteil von 30 mol-%, hier liegt die Plasmonenresonanz-Absorption bei etwa 640 nm und zeigt damit eine bathochrome Verschiebung. Die Absorptionsbande mit der höchsten Wellenlänge zeigt die größten Verschiebungen in Abhängigkeit von der eingesetzten Silber-Menge. Bereits bei einem eingesetzten Silber-Anteil von 30 mol-% sieht man eine eindeutige hypsochrome Verschiebung auf unter 700 nm. Bei Erhöhung des Silber-Anteils wird diese Absorptionsbande weiter zu höheren Energien verschoben. Was aber vor allem auffällt, ist die im Vergleich zur mittleren Absorptionsbande geringe Intensität. Bei 50 mol-% Silber liegt die LSPR-Absorption bei nur noch etwa 660 nm. Dieses deutet auf eine Verkleinerung des Aspektverhältnisses hin, obwohl die Symmetrie der Partikel aufgrund der drei Absorptionsbanden gleichbleiben sollte.

In Abbildung 5.32 sind REM-Aufnahmen der Partikel dargestellt. Die Ergebnisse der Größenanalyse sind in folgender Tabelle vergleichend dargestellt.

Tabelle 5.14 Ergebnisse der Größenanalyse der Rasterelektronenmikroskopie sowie der daraus bestimmten Aspektverhältnisse für die hundeknochenförmigen Partikel in Abhängigkeit von dem eingesetzten Verhältnis von Gold zu Silber. Dabei sind für die hundeknochenförmigen Nanopartikel jeweils sowohl der schmalste Durchmesser als auch der breiteste Durchmesser bestimmt worden. Bei vorhandenen sphärischen Partikeln in der Probe sind diese Größen zusätzlich bestimmt worden. Die mit * gekennzeichnete Synthese ist die Standard-Synthese mit einem Silber-Anteil von 13,8 mol-% in der Synthese.

Au:Ag- Verhältnis	Größe				Aspekt- verhältnis	
	Länge	Durchmesser			L/D_1 L/D_2	
		D_1	D_2	sphärisch		
100:0	133 nm	20 nm	--	30 nm	6,8	--
	52 nm	13 nm	--		4,0	--
86,2:13,8*	68 nm	35 nm	47 nm	--	2,0	1,5
80:20	71 nm	35 nm	43 nm	--	2,1	1,7
70:30	54 nm	24 nm	29 nm	--	2,3	1,8
60:40	48 nm	21 nm	--	35 nm	2,3	--
50:50	44 nm	20 nm	--	31 nm	2,2	--

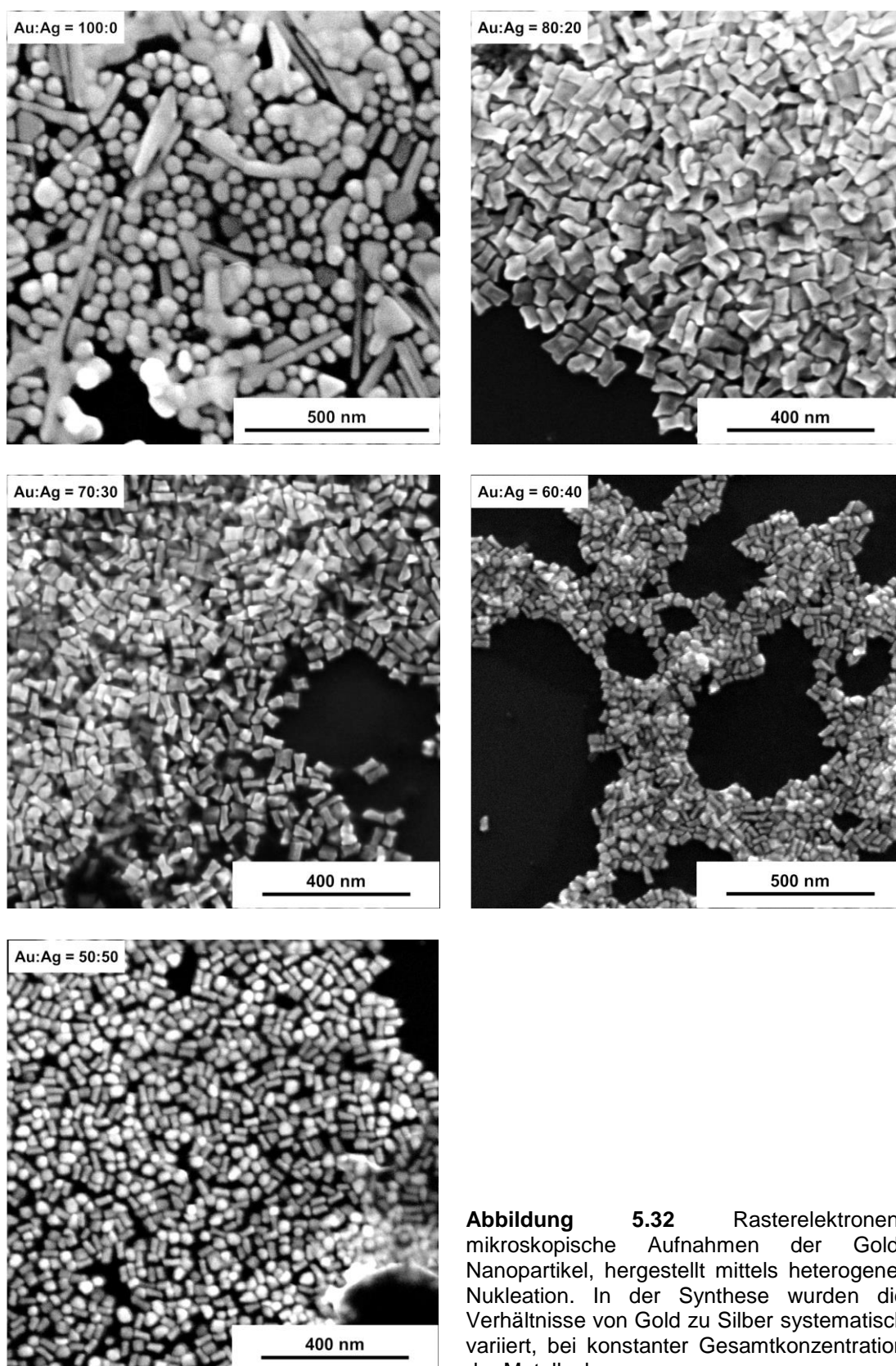


Abbildung 5.32 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Gold-Nanopartikel, hergestellt mittels heterogener Nukleation. In der Synthese wurden die Verhältnisse von Gold zu Silber systematisch variiert, bei konstanter Gesamtkonzentration der Metallsalze.

Auffällig ist, dass bei einer Synthese ohne zugesetzten Silber-Anteil neben sphärischen Partikel auch stäbchenförmige Partikel mit hohen Aspektverhältnissen gebildet werden. Die Aspektverhältnisse betragen für die langen Stäbchen 6,8 und für die kürzeren Stäbchen 4,0. Diese Aspektverhältnisse sind so groß, dass die longitudinale Plasmonenresonanz-Absorption bei Wellenlängen >800 nm liegen könnte und damit nicht sichtbar im UV/Vis-Spektrum ist, welches bis 800 nm aufgenommen wurde. Möglicherweise ist der Anteil an sphärischen Partikeln mit >90 % so hoch, dass die Intensität der Plasmonenresonanz der wenigen Stäbchen zu schwach ist.

Die Morphologien der Partikel ändern sich erst ab einem zugesetzten Silber-Anteil in der Synthese von 40 mol-% und mehr. Dabei ist auffällig, dass auch sphärische Partikel gebildet werden. Bei einem Silber-Anteil von 50 mol-% Silber ist die Morphologie der Partikel stäbchenförmig und erinnert kaum an die vorherige Morphologie. Zudem sind viele sphärische Partikel mit einem Anteil von etwa 38 % zu erkennen. Die Länge und der Durchmesser der Partikel nehmen mit zunehmendem Silber-Anteil in der Synthese ab, das Aspektverhältnis der Partikel nimmt leicht zu. Trotz zunehmendem Aspektverhältnis zeigt die Absorption, die auf die longitudinale Oszillation der Partikel zurückzuführen ist, eine hypsochrome Verschiebung, obwohl eine bathochrome Verschiebung zu erwarten wäre. Dieses hängt vermutlich mit der Änderung in der Morphologie sowie der Größe und dem Anteil an sphärischen Partikeln in der jeweiligen Probe zusammen.

Tabelle 5.15 Ergebnisse der bestimmten hydrodynamischen Durchmesser der Gold-Nanopartikel mittels Dynamischer Lichtstreuung in Abhängigkeit vom eingesetzten Silber-Anteil in der Synthese. Die Synthesen erfolgten über heterogene Nukleation. Die mit * gekennzeichnete Synthese ist die Standard-Synthese mit einem Silber-Anteil von 13,8 mol-%.

Au:Ag-Verhältnis	z-Average	Peak 1	Peak 2	PDI	Zetapotential
100:0	36 nm	71 nm	8 nm	0,490	+44 mV
86,2:13,8*	19 nm	88 nm	12 nm	0,529	+32 mV
80:20	18 nm	77 nm	10 nm	0,509	+31 mV
70:30	12 nm	56 nm	4 nm	0,540	+38 mV
60:40	14 nm	53 nm	3 nm	0,616	+31 mV
50:50	12 nm	46 nm	2 nm	0,556	+40 mV

Die Ergebnisse der Dynamischen Lichtstreuung sind in Tabelle 5.15 vergleichend zusammengefasst. Die durchschnittlichen Durchmesser der Partikel nehmen ab, abgesehen von der Synthese ohne Silber-Anteil. Der bestimmte *z-Average* der Partikel aus der Synthese ohne Silber-Anteil stimmt gut mit dem bestimmten Durchmesser für die sphärischen Partikel mittels REM von 30 nm überein. Die mittels DLS bestimmten Größen sind jedoch im Vergleich mit den mittels REM bestimmten Größen eindeutig zu klein.

Der Trend, dass sowohl der *z-Average* als auch die Größen der Peak-Maxima abnehmen, stimmt mit dem Trend der Größenanalyse aus dem REM überein. Allerdings werden die Werte in der Dynamischen Lichtstreuung bezüglich des durchschnittlichen Durchmessers deutlich unterschätzt, wie dies schon in vorherigen Messungen beobachtet wurde. Die hier vermessenen Nanopartikel besitzen - abgesehen von der Synthese ohne Silber - eine anisotrope Morphologie, die zudem eine Absorption im Bereich des verwendeten He-Ne-Lasers von 633 nm aufweisen. Diese systematischen Messfehler erlauben daher nur einen Vergleich der dargestellten Partikel, jedoch keine genaue Aussage über die Größe der Partikel mittels DLS. Das Zetapotential liegt aufgrund der Stabilisierung mit CTAB für alle Partikel im positiven Bereich bei +30 mV bis +44 mV. Die einzige verwertbare DLS-Messung wird für die Probe erhalten, die im Bereich von 633 nm keine Absorption zeigt und zudem überwiegend sphärisch ist.

Tabelle 5.16 Ergebnisse der Atomabsorptionsspektroskopie, umgerechnet in die Gold- und Silber-Anteile in den Partikeln. Die Partikel wurden mittels heterogener Nukleation hergestellt. Die mit * gekennzeichnete Synthese ist die Standard-Synthese mit einem Silber-Anteil von 13,8 mol-% in der Synthese.

Au:Ag- Verhältnis	Gold		Silber	
	Gew.-%	Mol-%	Gew.-%	Mol-%
100:0	--	--	--	--
86,2:13,8*	99,26	98,7	0,74	1,4
80:20	99,33	98,8	0,67	1,2
70:30	97,28	95,1	2,72	4,9
60:40	97,23	95,1	2,77	4,9
50:50	96,41	93,6	3,59	6,4

Um zu klären, ob ein erhöhter Silber-Anteil in der Synthese auch einen erhöhten Silber-Anteil in den Partikeln ergibt, wurden die Gold- sowie Silber-Anteile in der Probe bestimmt (vgl. Tabelle 5.16). Es zeigt sich ein zunehmender Anteil an Silber in den Proben, wobei der detektierte Silber-Anteil im Vergleich zum eingesetzten Silber in der Synthese sehr gering ist.

Anhand der Variation der Verhältnisse von Gold zu Silber konnte gezeigt werden, dass die Silber-Menge einen deutlichen Einfluss auf die Morphologie und damit auf die Plasmonenresonanz der Partikel hat. Es werden bis zu 6 mol-% Silber in der Probe detektiert. Dies ist eine deutliche Steigerung des Silber-Anteils im Vergleich zu der Standard-Synthese, wo nur etwa 1 mol-% Silber gefunden wurde.

5.1.3 Elongierte Edelmetall-Nanopartikel mittels homogener Nukleation

Eine weitere Methode, um elongierte Edelmetall-Nanopartikel über eine nasschemische Methode herzustellen, ist die homogene Nukleation. In diesem Fall wird der Keim *in situ* über Reduktion mit einem starken Reduktionsmittel erzeugt. Die Nukleation und der Wachstumsprozess werden nicht voneinander getrennt, sodass die gebildeten, sehr kleinen Nanopartikel sofort für den Wachstumsprozess zur Verfügung stehen. Diese Methode wird auch als Eintopf-Synthese bezeichnet und wird in Anlehnung an Jana^[82] durchgeführt.

Wie zuvor wird ein Gemisch aus Tetrachlorogoldsäure, Silbernitrat und CTAB hergestellt. Die Reaktionstemperatur beträgt 25 °C. Das CTAB wird jedoch vor der Synthese für 30 Minuten bei 30 °C gelöst, auch nach Abkühlen auf 25 °C ist keine Trübung der Mischung erkennbar. Die Metallionen werden mit einem schwachen Reduktionsmittel wie Natriumascorbat reduziert. Auch hier wurde in der Literatur an Stelle des Natriumascorbats die Ascorbinsäure verwendet. Die Reduktion der Gold-Ionen ist auch hier visuell zu verfolgen. Bei dieser Synthese wird im Vergleich zu der *Seeded-Growth*-Synthese das starke Reduktionsmittel Natriumborhydrid direkt zu der Wachstumsmischung gegeben. Die Nukleation findet *in situ* statt, es bilden sich kleine Edelmetall-Nanopartikel, die ohne Alterung sofort zum Anwachsen bereitstehen. Der pH-Wert der Reaktionsmischung beträgt 1,5.

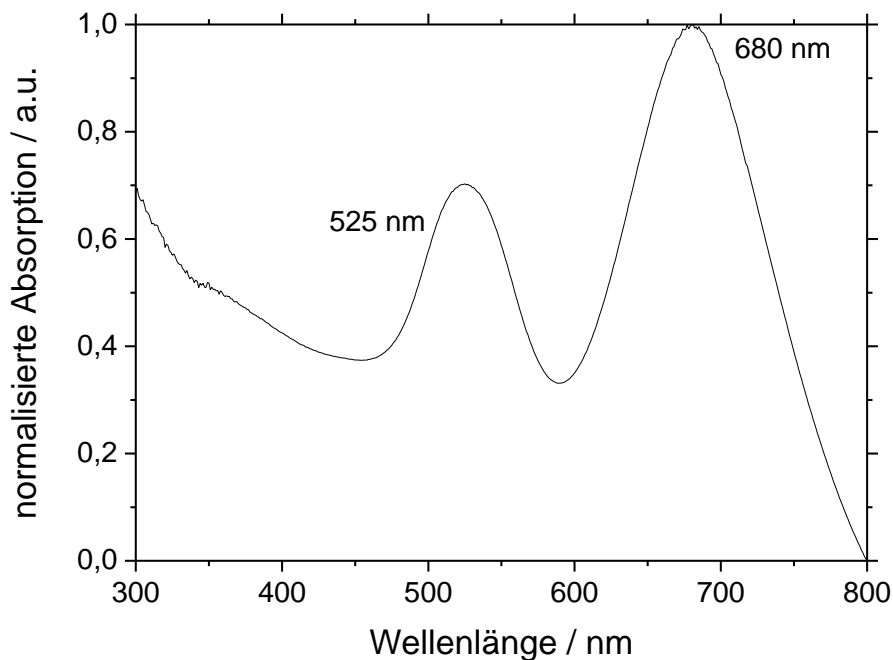


Abbildung 5.33 UV/Vis-Absorptionsspektrum der dargestellten Nanopartikel mittels homogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Auch von dieser Synthese wird zunächst ein UV/Vis-Absorptionsspektrum aufgenommen, um eine erste Einschätzung über die Morphologie der Partikel treffen zu können. Das Spektrum zeigt zwei Absorptionsbanden, was auf eine stäbchenförmige Morphologie hindeutet. Die Absorption bei 525 nm ist auch hier auf die transversale Oszillation der freien Elektronen zurückzuführen, während die longitudinale Oszillation bei 680 nm von dem Aspektverhältnis der stäbchenförmigen Nanopartikel abhängt.

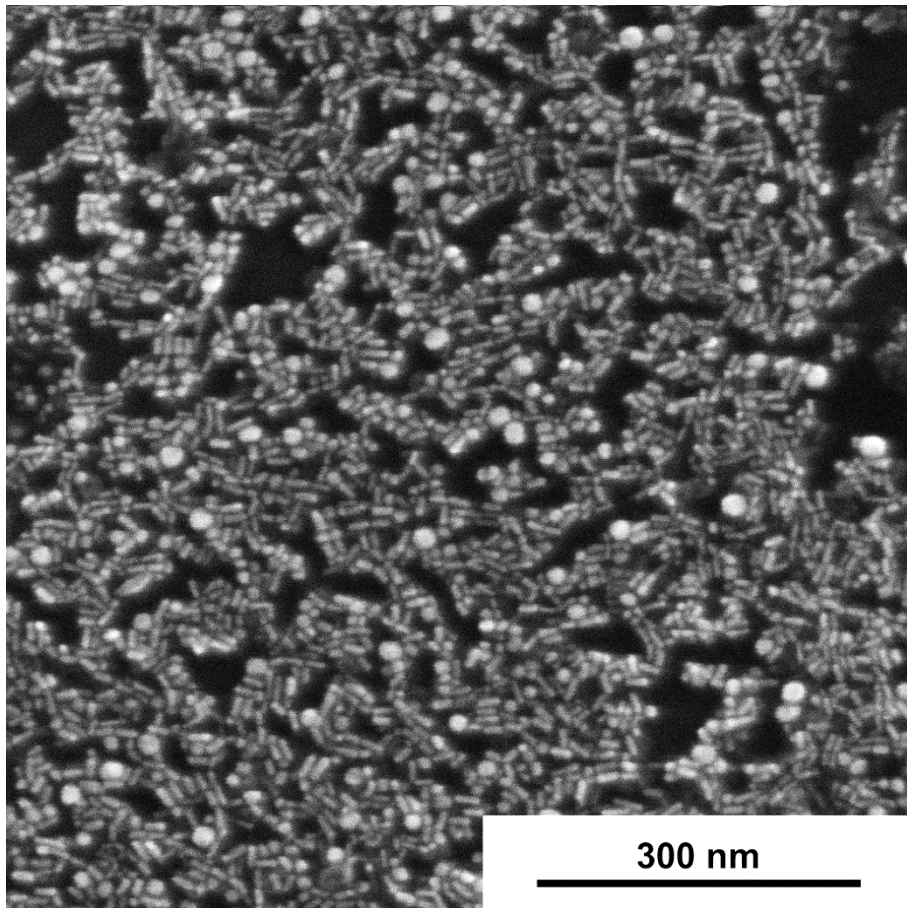


Abbildung 5.34 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der dargestellten, stäbchenförmigen Nanopartikel mittels homogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Die REM-Aufnahme dieser Partikel zeigt stäbchenförmige Partikel, jedoch auch einen Anteil an sphärischen Partikeln. Die stäbchenförmigen Partikel besitzen eine Länge von durchschnittlich 19 nm und einen Durchmesser von 7 nm. Dies entspricht einem Aspektverhältnis von 2,8. Die sphärischen Partikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 15 nm und machen einen Anteil von knapp 25 % in der Probe aus. Die stäbchenförmigen Nanopartikel besitzen eine enge Größenverteilung, wie dem Histogramm zu entnehmen ist. Der Durchmesser der stäbchenförmigen Partikel ändert sich nicht und ist nahezu konstant, während die Länge der Partikel eine etwas breitere Verteilung aufweist. Dies deutet daraufhin, dass zunächst der Durchmesser

der Partikel gebildet wird und sich dann das Wachstum der Partikel auf die Länge beschränkt. Die sphärischen Partikel zeigen eine etwas breitere Größenverteilung.

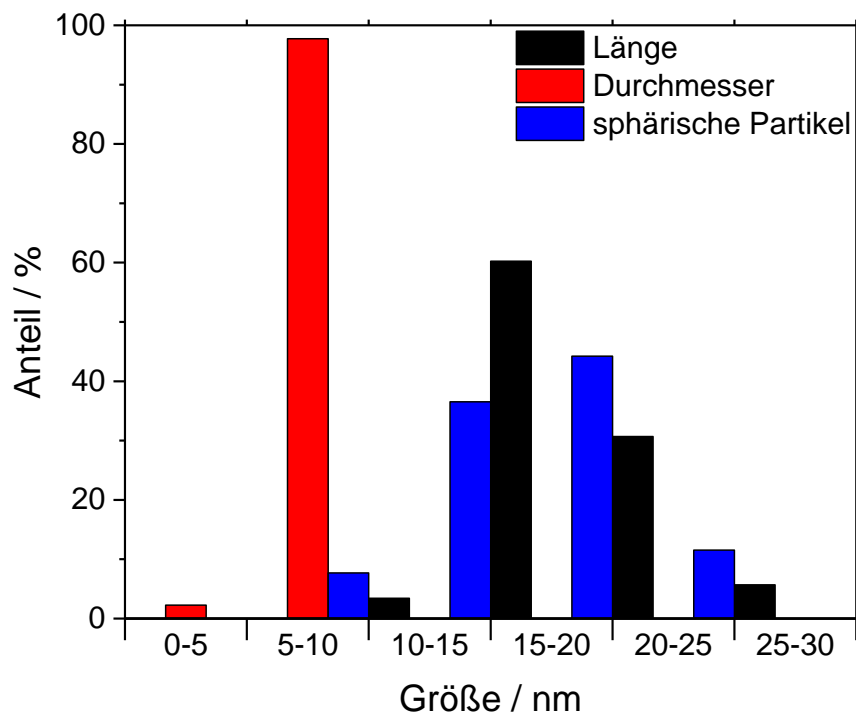


Abbildung 5.35 Histogramm der mittels REM ermittelten Größen der stäbchenförmigen sowie sphärischen Nanopartikel. Die Synthese erfolgte mittels homogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Zudem wurden von dieser Probe Aufnahmen mittels STEM angefertigt.

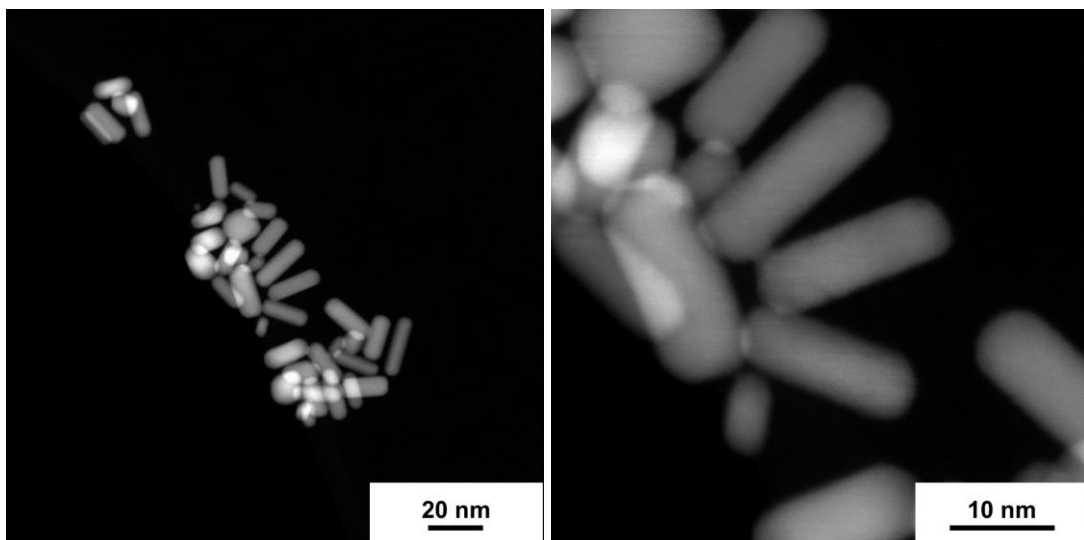


Abbildung 5.36 STEM-Aufnahmen der mittels homogener Nukleation dargestellten stäbchenförmigen Nanopartikel. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Die Partikel zeigen keine Kern/Schale-Struktur und sind zudem einkristallin. Die helleren Bereiche in den Aufnahmen stammen aus der Überlagerung von zwei

Partikeln. Ob es sich bei den Partikeln um eine Legierung aus Silber und Gold handelt, kann jedoch nur durch weitere Analysen geklärt werden.

Um zu bestimmen, ob die Nanopartikel aus einer Legierung aus Gold und Silber bestehen, wurden die Gold- sowie Silber-Anteile in der Probe bestimmt. Es zeigt sich ein Silber-Anteil von etwa 10 mol-% in der Probe, was im Vergleich zur vorherigen Synthese-Methode sehr hoch ist.

Tabelle 5.17 Mittels Atomabsorptionsspektroskopie ermittelte Gold- und Silber-Anteile in den stäbchenförmigen Nanopartikeln, hergestellt mittels homogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Gold		Silber	
/ Gew.-%	/ mol-%	/ Gew.-%	/ mol-%
94,17	89,8	5,83	10,2

Zudem soll mittels Atomabsorptionsspektroskopie der Umsatz der Synthese bestimmt werden. Hierzu wurde bei der Aufreinigung der Synthese jedoch eine höhere Beschleunigung sowie eine längere Zeit gewählt, um alle Partikel aus der Dispersion abzutrennen. Wird jedoch mit einer höheren Kraft zentrifugiert, so ist die Probe nur sehr schlecht redispergierbar.

Tabelle 5.18 Mittels Atomabsorptionsspektroskopie ermittelte Gold- und Silber-Anteile in den stäbchenförmigen Nanopartikeln, hergestellt mittels homogener Nukleation zur Bestimmung des Umsatzes. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%. Die Messungen wurden aus Dispersion durchgeführt. Die Aufreinigung erfolgte abweichend bei 45.900 g (25.000 upm), 30 min.

Gold			Silber		
$\beta / \text{mg L}^{-1}$	/ Gew.-%	/ Mol-%	$\beta / \text{mg L}^{-1}$	/ Gew.-%	/ Mol-%
68,3	91,57	85,6	6,29	8,43	14,4

Aus der Massenkonzentration β sowie bei bekanntem Volumen V kann die Gesamtmasse an Gold bzw. Silber aus der Synthese bestimmt werden. Das Gesamtvolumen beträgt 10 mL. Es ergibt sich für Gold bzw. Silber:

$$m_{\text{Au}} = \beta_{\text{Au}} \cdot V = 68,3 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 0,01 \text{ L} = 0,68 \text{ mg}$$

$$m_{\text{Ag}} = \beta_{\text{Ag}} \cdot V = 6,29 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 0,01 \text{ L} = 0,063 \text{ mg}$$

Anhand der eingesetzten Menge kann der Umsatz bestimmt werden. Für eine eingesetzte Gold-Menge von 10 μmol ergibt sich eine Masse an 1,97 mg Gold. Es wurden 2 μmol Silber eingesetzt, was einer Masse von 0,22 mg entspricht. Der Umsatz ergibt sich zu

$$X_{\text{Au}} = \frac{0,68 \text{ mg}}{1,97 \text{ mg}} \cdot 100 \% = 34,5 \%$$

$$X_{\text{Ag}} = \frac{0,063 \text{ mg}}{0,22 \text{ mg}} \cdot 100 \% = 28,6 \%$$

Es ergibt sich ein Umsatz von 34,5 % bezogen auf die Gold-Menge in den Partikeln. Von dem eingesetzten Silber wurden 28,6 % in die Partikel eingebaut. Somit stellt die Gold-Menge den limitierenden Faktor dar. Der Umsatz ist hier deutlich geringer als bei der heterogenen Nukleation.

Tabelle 5.19 Mittels Elementaranalyse ermittelte Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in der getrockneten, stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel, hergestellt mittels homogener Nukleation.

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
/ Gew.-%	/ Gew.-%	/ Gew.-%
9,68	1,78	0,64

Der organische Anteil an CTAB in der Probe kann über die ermittelten Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff sowie Stickstoff in der Probe ermittelt werden. Der Anteil an Kohlenstoff in CTAB beträgt 63,20 Gew.-%, während der Anteil an Stickstoff 4,15 Gew.-% beträgt und an Wasserstoff 11,85 Gew.-%. Diese Werte wurden experimentell mittels Elementaranalyse bestimmt. Für die weitere Berechnung werden diese Daten verwendet.

$$w_{\text{C}}(\text{CTAB}) = \frac{w(\text{C}_{\text{Probe}})}{w(\text{C}_{\text{CTAB}})} \cdot 100\% = \frac{9,68}{63,20} \cdot 100\% = 15,32 \%$$

$$w_{\text{H}}(\text{CTAB}) = \frac{w(\text{H}_{\text{Probe}})}{w(\text{H}_{\text{CTAB}})} \cdot 100\% = \frac{1,78}{11,85} \cdot 100\% = 15,02 \%$$

$$w_{\text{N}}(\text{CTAB}) = \frac{w(\text{N}_{\text{Probe}})}{w(\text{N}_{\text{CTAB}})} \cdot 100\% = \frac{0,637}{4,15} \cdot 100\% = 15,35 \%$$

Alle drei Bestimmungen liegen im Fehlerbereich und stimmen gut miteinander überein. Es ergibt sich ein Mittelwert von 15,2 Gew.-% CTAB an den Nanopartikeln. Dieser Anteil an organischer Matrix an den Partikeln ist sehr hoch.

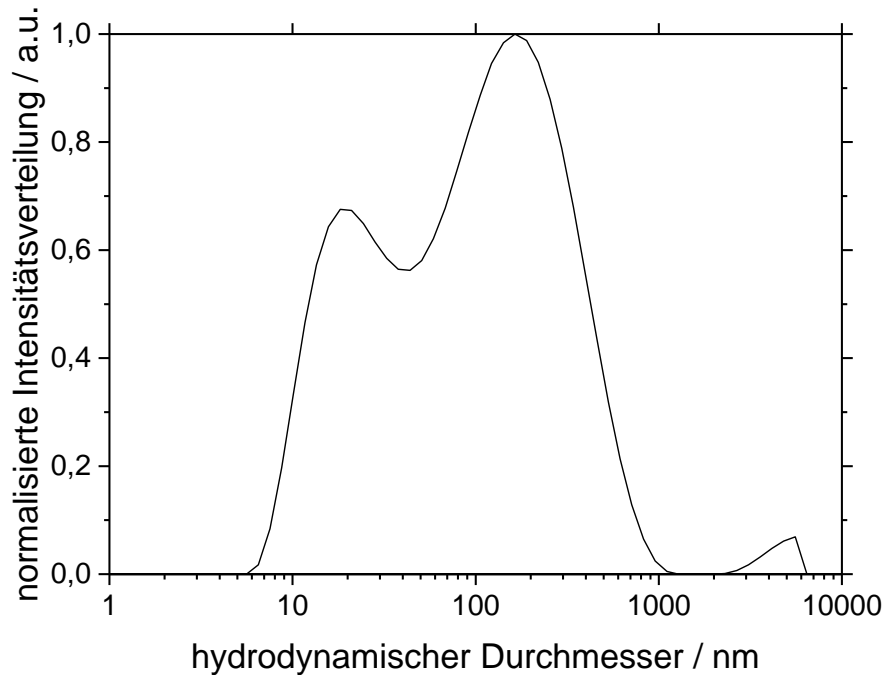


Abbildung 5.37 Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers der mittels homogener Nukleation dargestellten stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel über die Dynamische Lichtstreuung. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Die Größenanalyse mittels Dynamischer Lichtstreuung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers gibt eine durchschnittliche Größe der Partikel von 51 nm an mit einem PDI von 0,570. Die Maxima der Peaks liegen bei 23 nm, 200 nm sowie $>4 \mu\text{m}$. Dieses deutet auf Agglomerate in Dispersion hin. Das Zetapotential beträgt +40 mV. Auch bei diesen Partikeln sollte die Größenanalyse mittels DLS kritisch betrachtet werden. Zum einen ist der Anteil an CTAB auf den Partikeln als Stabilisator mit 15 Gew.-% sehr hoch. Da CTAB ein Tensid ist und Mizellen ausbildet, könnte CTAB Mizellen um die Partikel bilden, sodass die Partikel in der DLS größer erscheinen. Als Stabilisator könnte CTAB jedoch auch durch die langkettige Kohlenstoffkette den hydrodynamischen Durchmesser der Partikel als organische Hülle beeinflussen, sodass eine deutliche Überschätzung der Partikelgröße eintritt. Zum anderen wird bei der DLS-Analyse der Größe eine sphärische Partikelmorphologie zu Grunde gelegt. Im Vergleich zu den hundeknochenförmigen Partikeln ist die Absorption des verwendeten Laser-Lichtes bei 633 nm jedoch gering. Der hier angegebene hydrodynamische Durchmesser von 51 nm ist damit mehr als doppelt so groß wie die mittels REM bestimmte Länge der Partikel.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm in der folgenden Abbildung zeigt kristalline Strukturen der hergestellten Partikel. Das Diffraktogramm wurde von mittels Gefriertrocknung getrockneten Partikel aufgenommen. Die Reflexe bei Beugungswinkeln bis $31^\circ 2\theta$ sind auf kristalline Formen des verwendeten Tensids CTAB zurückzuführen. Ansonsten ist ersichtlich, dass kein Silberbromid in der Probe vorhanden ist, und dass die gebildeten Stäbchen aus dem kubisch flächenzentriertem Kristallgitter, welches sowohl von Gold als auch von Silber ausgebildet wird, aufgebaut sind. Die Verbreiterung der Reflexe ist auf die Kristallitgröße der Partikel zurückzuführen, da je kleiner der Kristallit ist, dies zu einer Verbreiterung der Reflexe führt. Die Reflexe sind zu leicht höheren Beugungswinkeln verschoben. Lediglich der Reflex bei $38,17^\circ 2\theta$ weist im Vergleich zum Reflex von Gold keine Verschiebung auf.

Tabelle 5.20 Übersicht über die erhaltenen Reflexe aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Vergleich mit den Literaturreflexen. Die Referenzen stammen aus der ICDD-Datenbank für AgBr (01-079-0149), Gold in der fcc-Struktur (00-004-0784) sowie Silber in der fcc-Struktur (00-004-0783).

Reflex gemessen / $^\circ 2\theta$	fcc-Struktur von Gold bzw. Silber		
	Literaturreflexe		Kristallfläche
	Gold / $^\circ 2\theta$	Silber / $^\circ 2\theta$	Miller Indizes
23,93	--	--	--
27,40	--	--	--
30,86	--	--	--
38,17	38,178	38,110	(111)
44,60	44,397	44,281	(200)
64,65	64,565	64,438	(220)
77,77	77,547	77,464	(311)
81,81	81,728	81,529	(222)

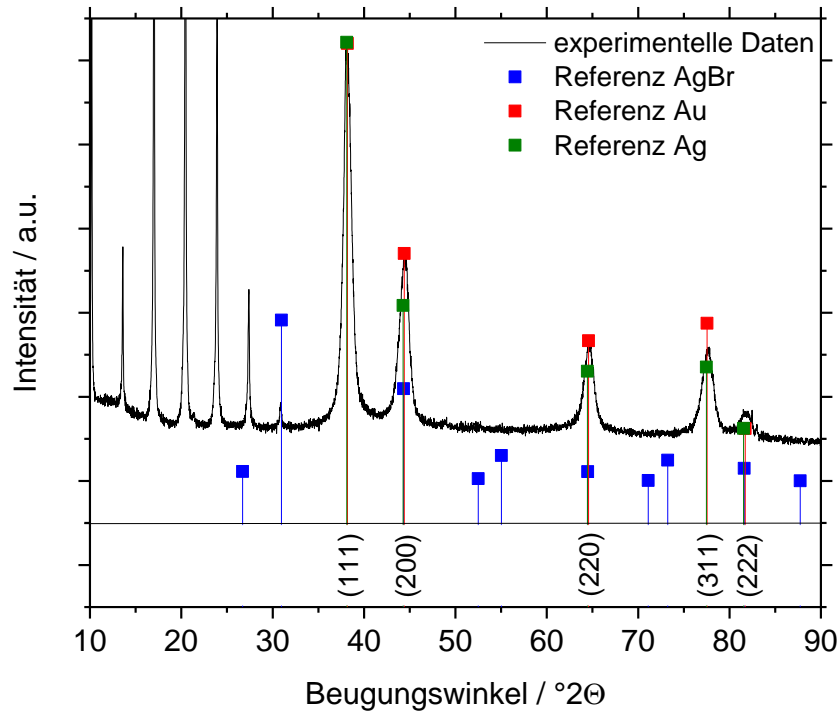


Abbildung 5.38 Röntgenpulverdiffraktogramm der dargestellten, stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel mittels homogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%. Die Referenzen stammen aus der ICDD-Datenbank für AgBr (01-079-0149), Gold in der fcc-Struktur (00-004-0784) sowie Silber in der fcc-Struktur (00-004-0783).

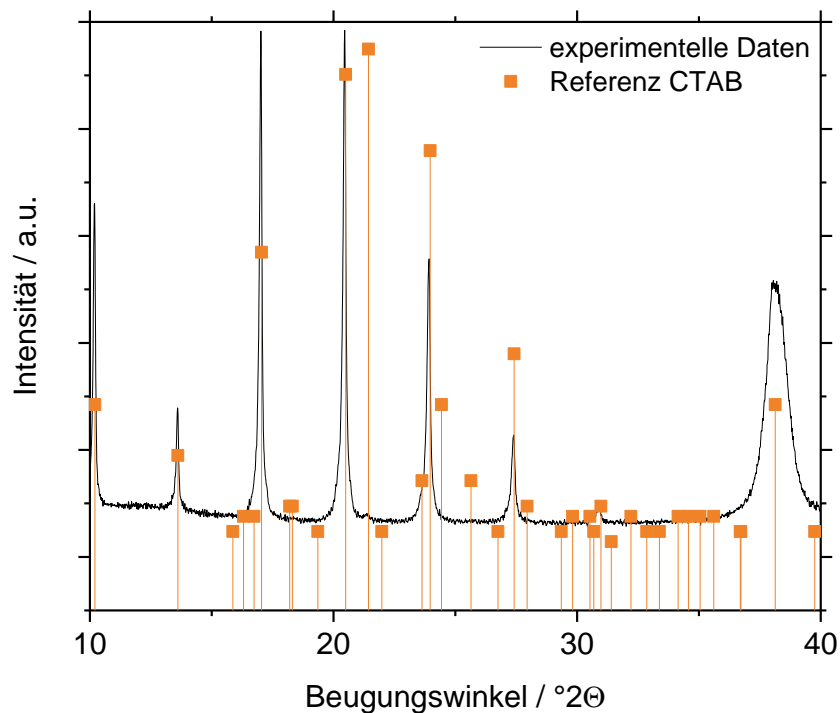


Abbildung 5.39 Vergrößerung des Röntgenpulverdiffraktogramms aus Abbildung 5.38 im Bereich von 10 °2θ bis 40 °2θ. Die Referenz stammt aus der ICDD-Datenbank für Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, $C_{19}H_{42}NBr$) (00-030-1746).

Die Reflexe, die nicht Gold- oder Silber-Reflexen zugeordnet werden können, gehören zu CTAB. Der Anteil an CTAB in der Probe beträgt 15 Gew.-%. Dies ist ein

sehr hoher Anteil an organischem Stoff, der nicht vernachlässigbar ist. CTAB zeigt sehr intensive Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm. Bei der näheren Betrachtung des Diffraktogramms im Bereich von $10^\circ 2\theta$ bis $40^\circ 2\theta$ kann CTAB identifiziert werden. Die Reflexe im experimentell ermittelten Diffraktogramm stimmen gut mit den Referenz-Reflexen von CTAB mit den höchsten Intensitäten überein.

Auch für diese XRD-Messung wird eine Analyse der Kristallitgrößen über die *Scherrer*-Gleichung (vgl. Kapitel 3.3.4) durchgeführt. Diese sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 5.21 Die Kristallitgrößen der stäbchenförmigen Nanopartikel, die mittels homogener Nukleation hergestellt wurden mit einem Silber-Anteil in der Synthese von 16,7 mol-%, wurden für die einzelnen Reflexe mittels *Scherrer*-Gleichung bestimmt.

Reflex gemessen / $^\circ 2\theta$	Kristallfläche	Kristallitgröße
	Miller Indizes	
38,17	(111)	14 nm
44,60	(200)	18 nm
64,65	(220)	11 nm
77,77	(311)	10 nm
81,81	(222)	--

Die Auswertung der einzelnen Reflexe mittels *Scherrer*-Gleichung weist auf ein anisotropes Wachstum der Partikel hin. Der Reflex für die {200}-Kristallfläche weist eine Vergrößerung der Kristallitgröße der Partikel auf. Die bestimmte Kristallitgröße für den Reflex bei $44,6^\circ 2\theta$ liegt bei 18 nm und stimmt gut mit der mittels REM ermittelten Länge der Partikel von 19 nm überein. Der Durchmesser der Partikel beträgt laut REM hingegen 7 nm. Auch dieses stimmt gut mit den bestimmten Werten für die Reflexe bei $65^\circ 2\theta$ sowie $78^\circ 2\theta$ überein.

Der mittels *Rietveld* bestimmte Gitterparameter hat einen Wert von $4,0785 \text{ \AA}$ und stimmt damit dem Gitterparameter von Gold ($4,0784 \text{ \AA}$) gut überein.^[95] Die Kristallitgröße, die mittels *Rietveld*-Verfeinerung bestimmt wurde, beträgt 10 nm und ist damit vergleichbar mit dem Durchmesser der Partikel, der mittels REM bestimmt wurde. Die Analyse des Röntgenpulverdiffraktogramms bestätigt auch für diese Partikel die Annahme aus den STEM-Aufnahmen, dass die Partikel einkristallin vorliegen.

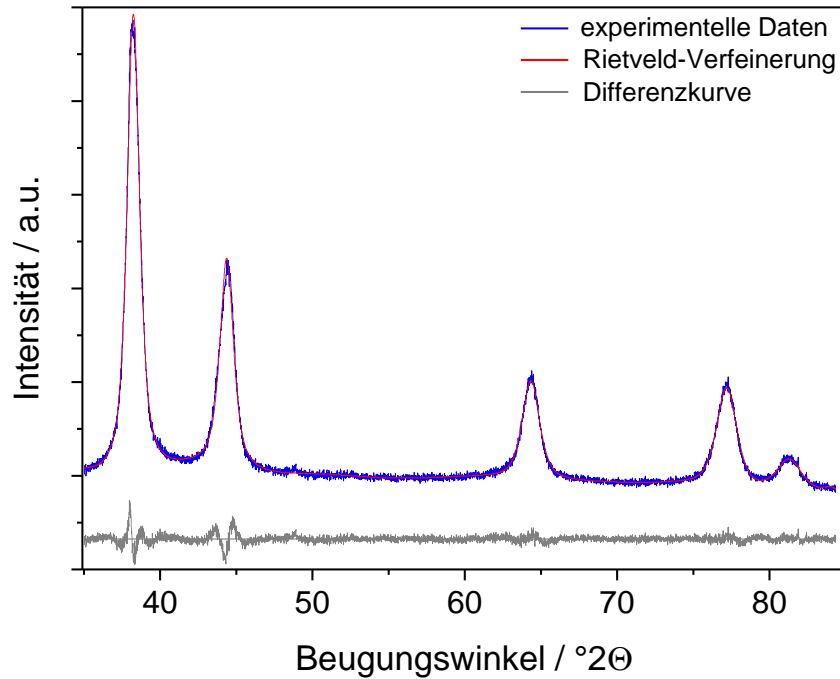


Abbildung 5.40 Rietveld-Verfeinerung der stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel mittels homogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

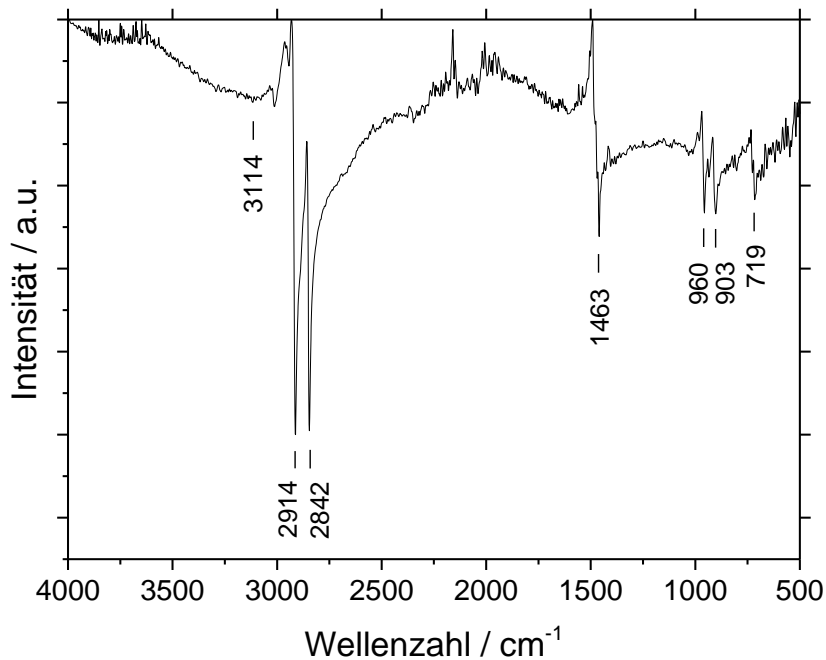


Abbildung 5.41 IR-Spektrum der dargestellten, stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel mittels homogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Das IR-Spektrum der stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel zeigt nach Zuordnung der Banden eine Belegung der Partikeloberfläche mit CTAB. Des Weiteren kann man bei etwa 3200 cm⁻¹ eine OH-Bande erkennen, welche auf adsorbiertes Wasser in den Partikeln zurückgeführt werden könnte.

Tabelle 5.22 Auflistung der IR-Daten der gemessenen Gold/Silber-Nanopartikel, stabilisiert mit CTAB, im Vergleich zu reinem CTAB. Dabei steht ν für Valenzschwingungen des Moleküls, während δ für Deformationsschwingungen des Moleküls steht. Die Indizes stehen für symmetrische (s) bzw. asymmetrische (as) Schwingungen.

Banden der Partikel / cm^{-1}	Zuordnung	Banden von CTAB / cm^{-1}
3114	$\nu(\text{O-H})$	--
2914	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2915
2842	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2848
1463	$\delta(\text{CH}_2)$	1461
960	$\nu(\text{C-N})$	961
903	--	910
719	--	718

Für die Gold/Silber-Nanostäbchen wurde bei einer Anregungswellenlänge von 480 nm ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen. Es konnte bereits mehrfach gezeigt werden, dass Gold-Nanostäbchen eine intensive Fluoreszenz aufweisen.^[156, 162-163] Die Gold/Silber-Nanostäbchen zeigen bei 575 nm eine Emission, jedoch ist diese sehr schwach.

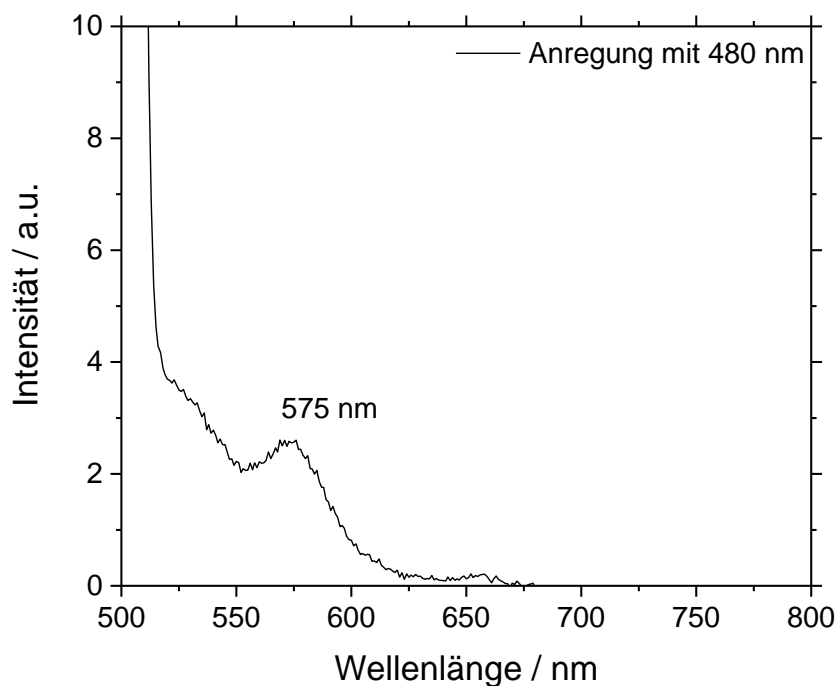


Abbildung 5.42 Fluoreszenzspektrum der dargestellten, stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel mittels homogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Über die homogene Nukleation ist eine Darstellung von stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikeln mit einem Silber-Anteil von 10 mol-% bei einem eingesetzten Silber-Anteil von 16,7 mol-% möglich. Die Partikel sind sehr klein mit einer Länge von knapp 20 nm und einem Durchmesser von 7 nm. Dabei werden jedoch nicht nur stäbchenförmige Partikel, sondern auch sphärische Partikel mit einem Anteil von knapp 25 % gebildet. Im Weiteren sollen die Reaktionszeit, das Reduktionsmittel, das Tensid als auch das Verhältnis von Gold zu Silber in der Synthese variiert werden, um die jeweiligen Einflüsse auf die Partikelbildung zu untersuchen.

5.1.3.1 Variation der Reaktionszeit

Aufgrund des Umsatzes von knapp 35 % soll auch für diese Synthese-Methode eine Erhöhung der Reaktionszeit durchgeführt werden. Dabei wird die Reaktionszeit von 2 Stunden auf 4 Stunden erhöht. Das UV/Vis-Spektrum zeigt keine Veränderung in der Lage der Plasmonenresonanz-Absorptionen im Vergleich zur Standard-Eintopf-Synthese, lediglich die Intensität der ersten Absorptionsbande ist im Vergleich zur zweiten Absorptionsbande leicht erhöht. Dies könnte auf einen erhöhten Anteil an sphärischen Partikel in der Probe deuten.

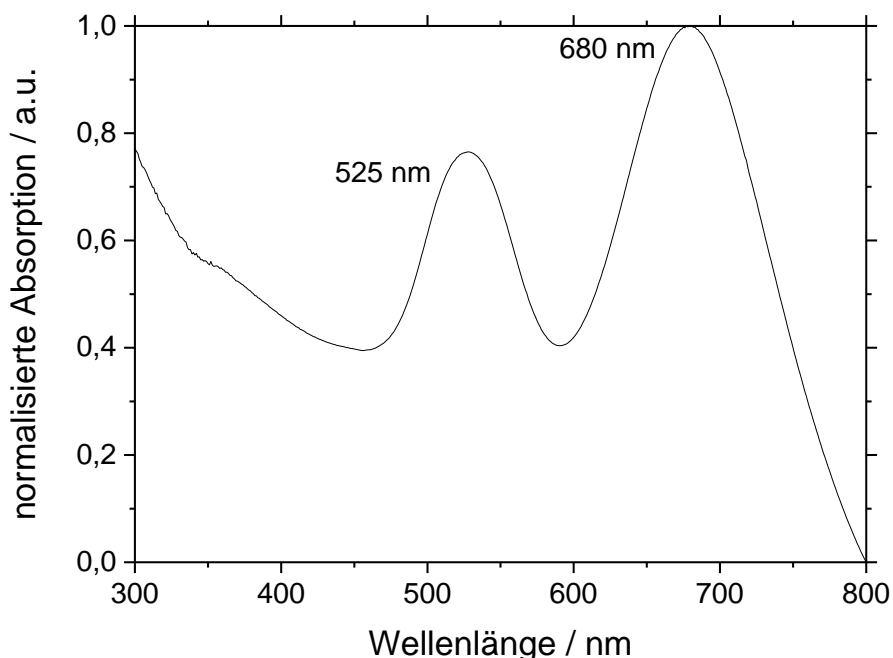


Abbildung 5.43 UV/Vis-Absorptionsspektrum der Gold/Silber-Nanopartikel nach Erhöhung der Reaktionszeit von 2 h auf 4 h. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Die REM-Aufnahme zeigt wie erwartet überwiegend stäbchenförmige Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Länge von 16 nm und einem durchschnittlichen

Durchmesser von 6 nm. Der Anteil an sphärischen Partikeln beträgt in dieser Probe etwa 26 % und ist damit vergleichbar mit der Standard-Eintopf-Synthese. Die Erhöhung der Reaktionszeit scheint keinen Einfluss auf die Größe der Partikel sowie auf den Anteil an sphärischen Partikeln zu haben.

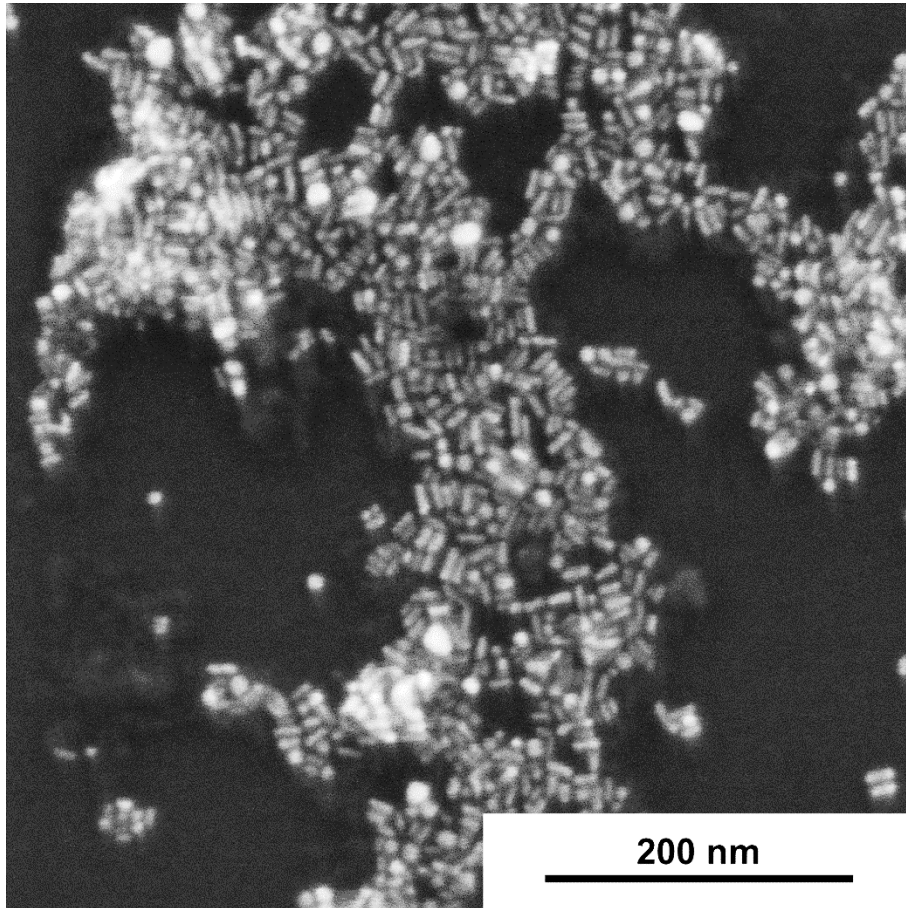


Abbildung 5.44 REM-Aufnahme der dargestellten, stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel mittels homogener Nukleation nach Erhöhung der Reaktionszeit von 2 h auf 4 h. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Die dynamische Lichtstreuung weist mehrere Peaks auf. Der durchschnittliche hydrodynamische Durchmesser wird mit 57 nm und einem PDI von 0,521 angegeben. Das Zetapotential beträgt +43 mV. Damit hat sich kaum eine Änderung zu der kürzeren Reaktionszeit ergeben, wo der durchschnittliche hydrodynamische Durchmesser mit 51 nm angegeben worden ist. Auch hier wird die Größe der stäbchenförmigen Nanopartikel deutlich überschätzt, was auf den Anteil an CTAB in der Probe zurückgeführt werden kann.

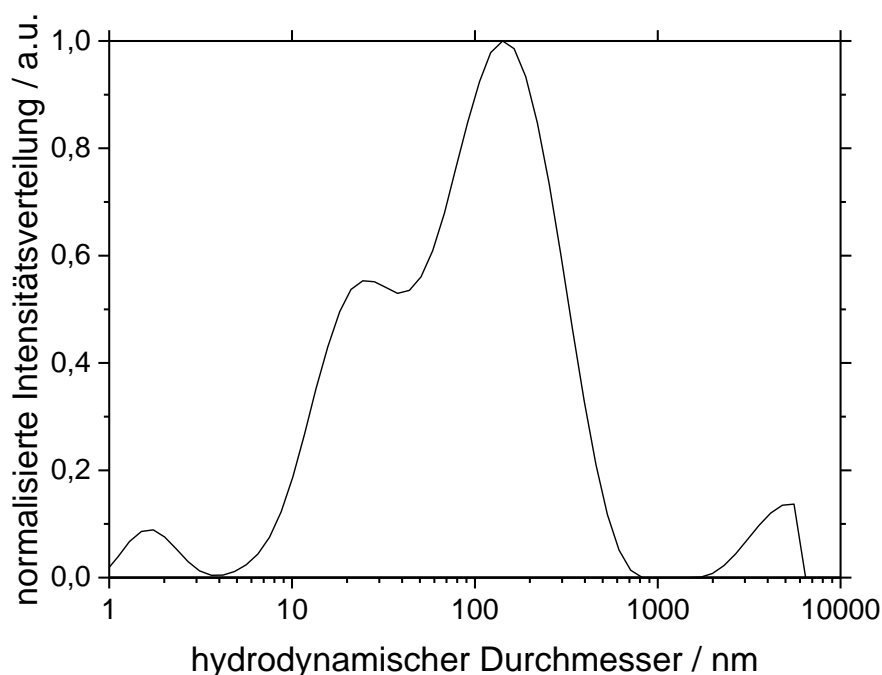


Abbildung 5.45 Ergebnisse der Größenanalyse der stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel mittels Dynamischer Lichtstreuung nach Erhöhung der Reaktionszeit von 2 h auf 4 h. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Die Analyse des Gold- sowie Silber-Anteils mittels Atomabsorptionsspektroskopie zeigt eine geringe Erhöhung des Silber-Anteils. So beträgt der Silber-Anteil nach 4 h Reaktionszeit etwa 11,4 mol-%, während der Silber-Anteil nach 2 h 10,2 mol-% beträgt.

Tabelle 5.23 Mittels Atomabsorptionsspektroskopie ermittelte Gold- und Silber-Anteile in den stäbchenförmigen, dargestellt mittels homogener Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%. Die Messungen wurden aus Dispersion durchgeführt.

<i>Gold</i>		<i>Silber</i>	
/ Gew.-%	/ mol-%	/ Gew.-%	/ mol-%
93,41	88,6	6,59	11,4

Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt somit zu keiner nennenswerten Änderung in der Morphologie oder Größe der Nanopartikel. Der Silber-Anteil hat sich jedoch leicht um etwa 1 mol-% erhöht.

5.1.3.2 Variation des Reduktionsmittels

Wie zuvor bei der heterogenen Nukleation soll auch für die homogene Nukleation untersucht werden, ob die Verwendung von Ascorbinsäure im Vergleich zum Natriumascorbat einen Einfluss auf die hergestellten Partikel hat. Der pH-Wert der Reaktionslösung liegt bei Verwendung von Ascorbinsäure als schwaches Reduktionsmittel bei 1,3, während der pH-Wert bei Verwendung von Natriumascorbat bei 1,5 liegt. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum zeigt auch für die mittels Ascorbinsäure hergestellten Nanopartikel zwei Peaks, jedoch ist die lokalisierte Plasmonenresonanz-Absorption bei 527 nm deutlich intensiver als die zweite Absorptionsbande. Dies ist ungewöhnlich und deutet auf eine erhöhte Menge an sphärischen Partikeln hin. Der Peak, der auf die longitudinale Oszillation der Partikel zurückzuführen ist, zeigt für Nanostäbchen eine höhere Intensität. Eine Änderung des Verhältnisses der Intensitäten kann durch einen erhöhten Anteil an sphärischen Partikeln hervorgerufen werden.

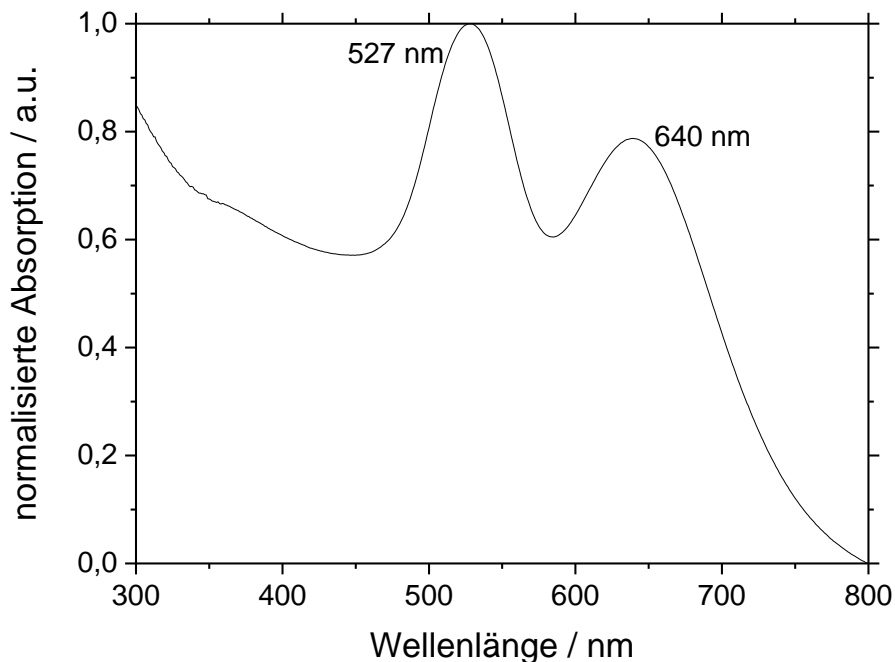


Abbildung 5.46 UV/Vis-Absorptionsspektrum der stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel, hergestellt mittels homogener Nukleation. Als Reduktionsmittel wurde Ascorbinsäure anstelle von Natriumascorbat verwendet. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Die REM-Aufnahme bestätigt die Vermutung, dass viele sphärische Partikel in der Probe vorhanden sind. Jedoch ist in dieser Aufnahme ebenfalls ein erhöhter organischer Anteil zu erkennen, was sich auf die Qualität der Aufnahme auswirkt. Die Partikel haben eine durchschnittliche Länge von 16 nm und einen Durchmesser von 8 nm. Das entspricht einem Aspektverhältnis von 2,0. An der Größe der Partikel hat

sich damit im Vergleich zur Synthese mit Natriumascorbat nichts geändert. Die sphärischen Partikel haben einen Durchmesser von 8 nm und besitzen einen Anteil von etwa 55 % in der Probe. Dies erklärt die hohe Intensität der ersten Absorptionsbande im Vergleich zur zweiten Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum.

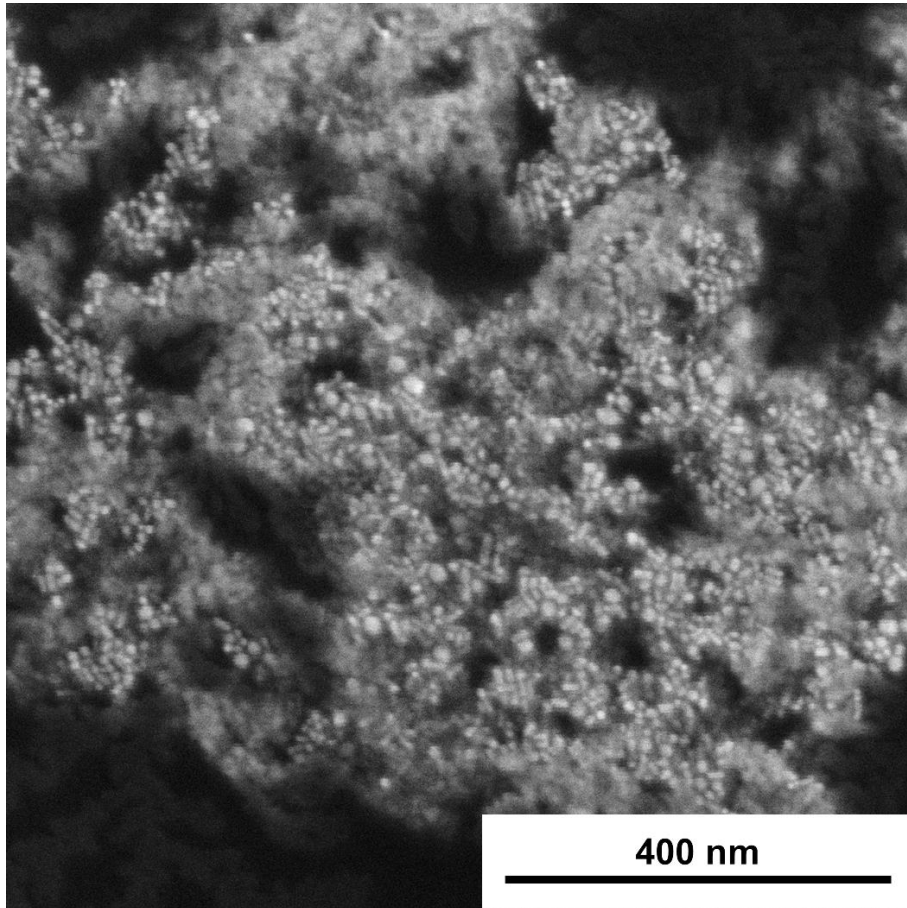


Abbildung 5.47 REM-Aufnahme der stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel. Als Reduktionsmittel wurde Ascorbinsäure anstelle von Natriumascorbat verwendet. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Die Größenbestimmung mittels Dynamischer Lichtstreuung gibt einen durchschnittlichen hydrodynamischen Durchmesser von 22 nm mit einem PDI von 0,354 und einem positiven Zetapotential von +35 mV an. Im Bereich $>1\ \mu\text{m}$ sind Agglomerate erkennbar. Der Peak in der Auftragung entspricht einer Größe von 20 nm. Der mittels DLS bestimmte hydrodynamische Durchmesser von 22 nm stimmt gut mit der mittels REM bestimmten Länge der Partikel von 16 nm überein. Auffällig ist hier jedoch, dass die mittels DLS bestimmte Größe deutlich geringer als zuvor ausfällt. Die Partikel absorbieren stark bei 640 nm, wie das UV/Vis-Spektrum verdeutlicht. So ist hier mit einer Absorption des Laser-Lichtes bei 633 nm zu rechnen, welches zu einem deutlich unterschiedlichen Ergebnis der Partikelgröße mittels DLS führt als zuvor.

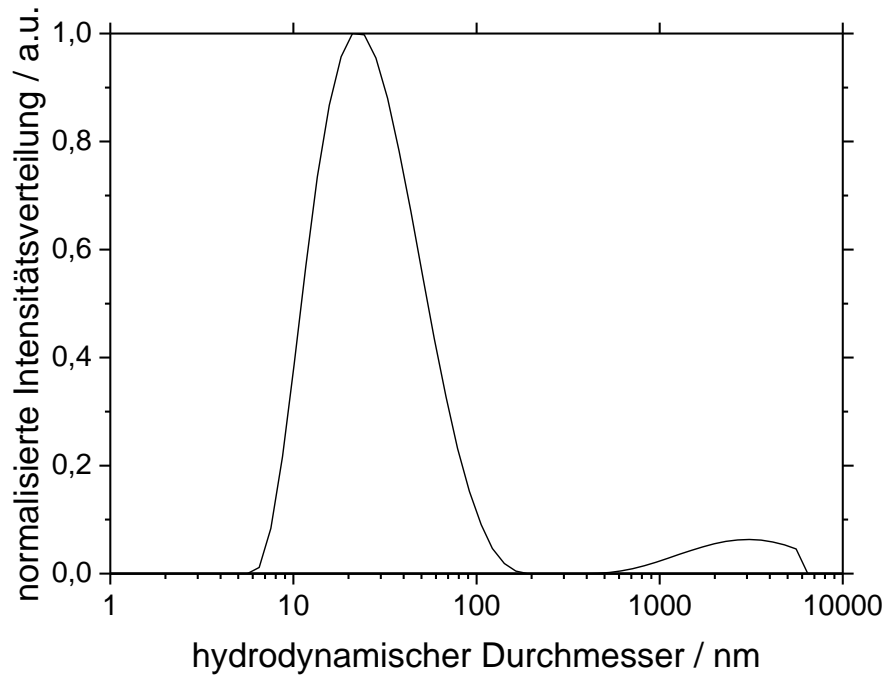


Abbildung 5.48 Ergebnisse der Größenanalyse der stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel mittels Dynamischer Lichtstreuung, hergestellt mittels homogener Nukleation. Anstelle von Natriumascorbat wurde Ascorbinsäure als Reduktionsmittel verwendet. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Mittels Atomabsorptionsspektroskopie wurden auch für diese Probe die Anteile an Gold sowie Silber in den Partikeln bestimmt. Der Silber-Anteil ist hier mit etwa 12 mol-% geringfügig höher als bei der Standard-Eintopf-Synthese mit 10 mol-%.

Tabelle 5.24 Mittels Atomabsorptionsspektroskopie ermittelte Gold- und Silber-Anteile in den stäbchenförmigen Nanopartikeln für die Synthese mit Ascorbinsäure anstelle von Natriumascorbat als schwachem Reduktionsmittel, hergestellt über homogene Nukleation. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%. Die Messungen wurden aus Dispersion durchgeführt.

Gold		Silber	
/ Gew.-%	/ mol-%	/ Gew.-%	/ mol-%
93,21	88,3	6,79	11,7

Der Einsatz von Ascorbinsäure zeigt eine geringe Änderung in der Synthese. Der pH-Wert der Reaktionslösung steigt leicht an im Vergleich zur Reaktionslösung mit Natriumascorbat. Die stäbchenförmigen Nanopartikel zeigen die gleiche Größe wie zuvor, allerdings ist der Anteil an sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von 8 nm stark gestiegen auf über 50 %.

5.1.3.3 Variation des Tensids

Auch für die Synthese der Gold/Silber-Nanostäbchen über homogene Nukleation wurde anstelle von CTAB CTAN eingesetzt, um einen möglichen Einfluss des Bromid-Ions im CTAB zu untersuchen. Die Analyse des CTAN wurde bereits in Kapitel 5.1.2.4 beschrieben.

Die Synthese wurde mit den beiden schwachen Reduktionsmitteln Natriumascorbat sowie Ascorbinsäure durchgeführt, allerdings konnten bei der Reduktion mit Natriumascorbat keine redispergierbaren Partikel hergestellt werden. Zuvor konnte gezeigt werden, dass durch Verwendung der Ascorbinsäure anstelle des Natriumascorbats mehr sphärische Partikel bei ansonsten gleichbleibender Größe der Nanostäbchen in der Synthese gebildet werden. Der pH-Wert der Reaktionslösung erfährt nur eine geringe Änderung bei Variation des Reduktionsmittels (vgl. Kapitel 5.1.3.2). Bei Verwendung von CTAN als Tensid konnten lediglich mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel Partikel erhalten werden. Allerdings war die Ausbeute so gering, dass nur ein UV/Vis-Spektrum sowie eine REM-Aufnahme angefertigt werden konnten. Das UV/Vis-Spektrum dieser Partikel zeigt lediglich eine Plasmonenresonanz-Absorption, was auf die Bildung von sphärischen Nanopartikeln hindeutet. Eine Absorptionsbande bei 536 nm ist dabei typisch für sphärische Gold-Nanopartikel.

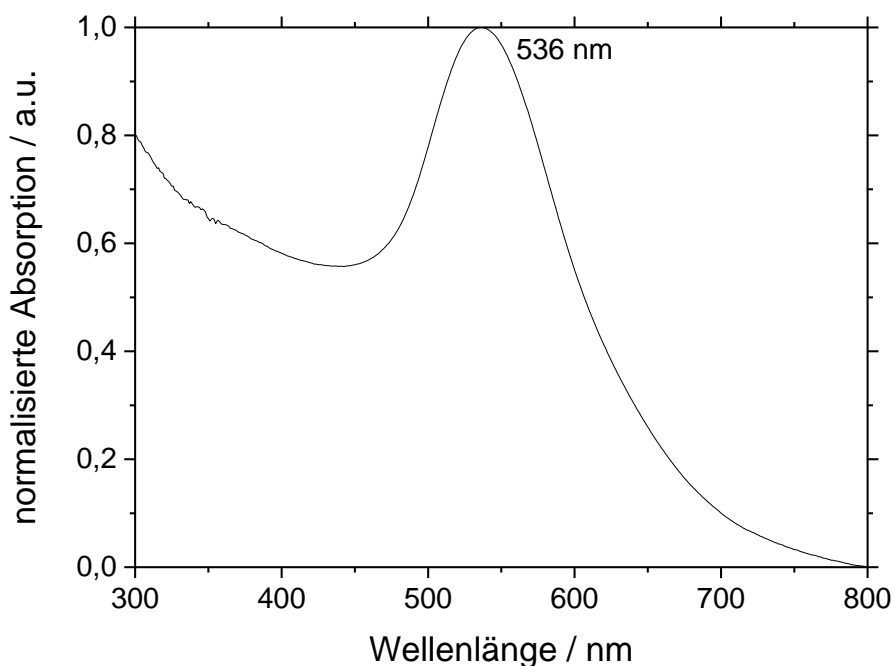


Abbildung 5.49 UV/Vis-Absorptionsspektrum der dargestellten Nanopartikel. Als Stabilisierungsreagenz wurde CTAN anstelle von CTAB verwendet, als Reduktionsmittel diente Ascorbinsäure. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Die REM-Aufnahme dieser Partikel zeigen eine sphärische Morphologie. Zudem sind die Partikel mit etwa 10 nm im Durchmesser recht klein.

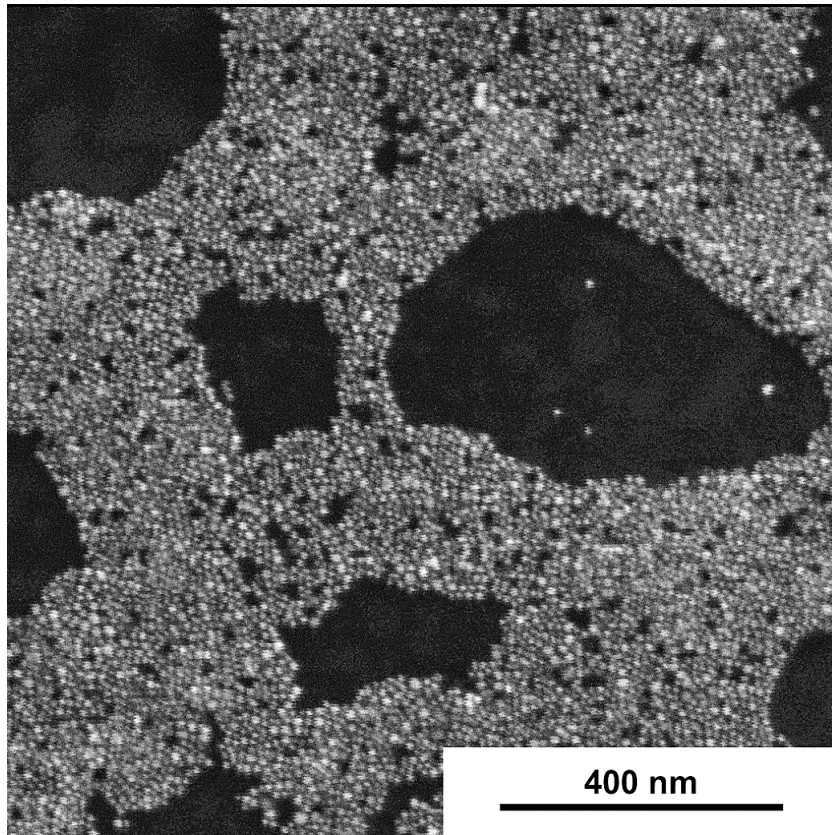


Abbildung 5.50 REM-Aufnahme der Gold-Nanopartikel. Als Stabilisierungsreagenz wurde CTAN anstelle von CTAB verwendet, als Reduktionsmittel diente Ascorbinsäure. Der Silber-Anteil in der Synthese betrug 16,7 mol-%.

Bei Verwendung von CTAN als *capping agent* bzw. Templat in der Synthese werden lediglich sphärische Nanopartikel gebildet. Die Ausbeute sinkt zudem erheblich, sodass keine umfassendere Analyse der Partikel möglich war. Des Weiteren konnten hier nur mit Ascorbinsäure redispergierbare Partikel erhalten werden, während mit Natriumascorbat als Reduktionsmittel keine stabilen Partikel erhalten wurden. Somit hat das Bromid-Anion im CTAB einen großen Einfluss auf die Bildung von stäbchenförmigen Strukturen.

5.1.3.4 Variation der Verhältnisse von Gold zu Silber

Als letztes soll nun der Einfluss des Verhältnisses von Gold zu Silber auf die Synthese mittels homogener Nukleation untersucht werden. Dazu wird der Silber-Anteil in der Synthese von 0 mol-% bis 40 mol-% variiert. Lediglich die Verhältnisse von Gold zu Silber wurden in der Synthese verändert. Die Gesamtmetallkonzentration wurde konstant gehalten. Als Reduktionsmittel wurde Natriumascorbat eingesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug 30 °C und die Reaktionszeit 18 h. Bereits in der Synthese mittels heterogener Nukleation konnte ein Einfluss des Silber-Anteils in der Synthese beobachtet werden.

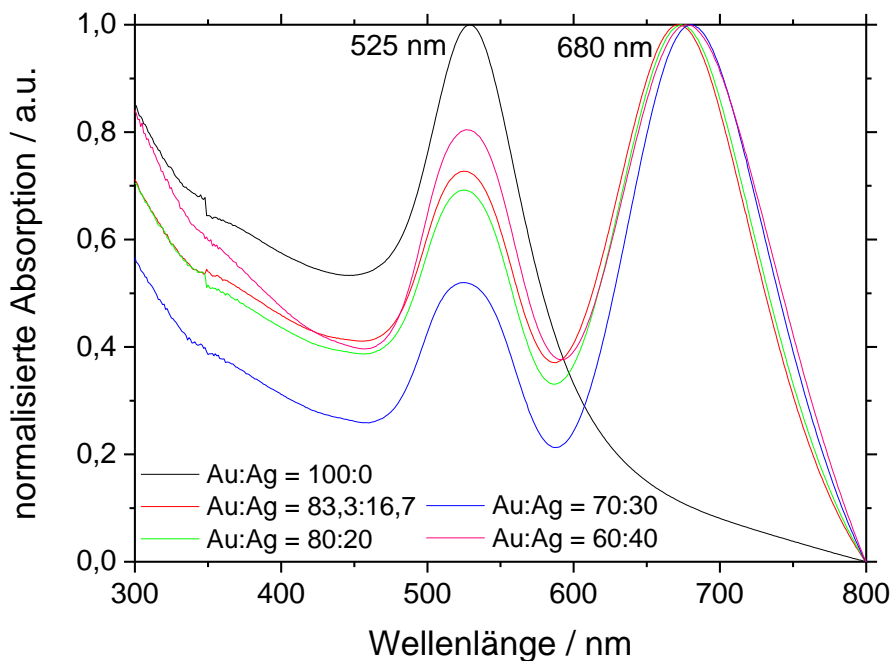


Abbildung 5.51 UV/Vis-Absorptionsspektren unter Veränderung des Verhältnisses von Gold zu Silber. Die Synthese erfolgt mittels homogener Nukleation.

Von den hergestellten Gold/Silber-Nanopartikeln wurden zunächst UV/Vis-Absorptionsspektren angefertigt. Diese sind in Abbildung 5.51 zusammengefasst. Auffällig ist hier, dass bei einem Silber-Gehalt von 0 mol-% in der Synthese nur eine Plasmonenresonanz-Absorption bei 525 nm zu erkennen ist, was auf sphärische Partikel hinweist. Die übrigen Synthesen zeigen zwei lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz-Absorptionen mit Wellenlängen von 525 nm für die transversale Plasmonenresonanz sowie 680 nm für die longitudinale Plasmonenresonanz. Da die longitudinale Plasmonenresonanz-Absorption abhängig von dem Aspektverhältnis der stäbchenförmigen Partikel ist, entspricht das UV/Vis-Absorptionsspektrum nicht den Erwartungen. Man würde durch die Änderung des Verhältnisses von Gold zu Silber eine Änderung des Aspektverhältnisses erwarten, falls ein Einfluss des Silber-Anteils auf die Synthese vorläge. Nach diesem UV/Vis-

Spektrum haben die hergestellten Nanostäbchen nahezu das gleiche Aspektverhältnis. Die Intensität der transversalen Plasmonenresonanz-Absorption im Vergleich zur Intensität der longitudinalen Absorption variiert jedoch. Eine Erhöhung der Intensität der transversalen Absorption bei ähnlichen Aspektverhältnissen und nahezu gleicher Größe der Partikel deutet auf einen erhöhten Anteil an sphärischen Partikeln in der jeweiligen Probe hin.^[156] Demnach würde der Anteil an sphärischen Partikeln in der Probe mit einem Silber-Anteil von 30 mol-% in der Synthese abnehmen. Damit wäre ein Silber-Anteil von 30 mol-% optimal für die Synthese.

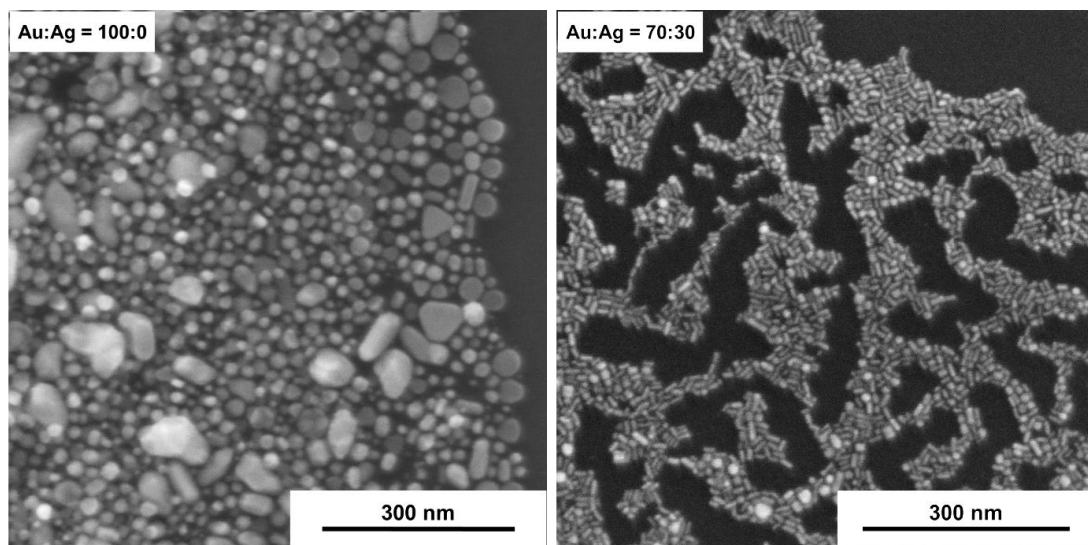


Abbildung 5.52 Repräsentative rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der dargestellten Nanopartikel mit unterschiedlichen Verhältnissen von Gold zu Silber. Die Synthese erfolgte dabei mittels homogener Nukleation.

In Abbildung 5.52 sind zum einen die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Synthese mit 0 mol-% Silber und zum anderen die REM-Aufnahme der Synthese mit 30 mol-% Silber als repräsentative Aufnahme gezeigt. Die ermittelten Größen und Anteile an sphärischen Partikeln in den Proben sind in Tabelle 5.25 aufgelistet. Eine genaue Bestimmung der Anteile der sphärischen Partikel in der Probe ist dabei schwer, da die sphärischen Partikel auch stäbchenförmige Partikel darstellen könnten, die so orientiert sind, dass man nur den Durchmesser dieser Partikel erkennt. Die Bestimmung der Anteile an sphärischen Partikeln soll daher nur einen Anhaltspunkt darstellen und zum Vergleich mit den erhaltenen UV/Vis-Spektren dienen. Wird kein Silber zur Synthese zugesetzt, so sind vorwiegend sphärische Partikel zu erkennen, die auch in ihrer Form nicht einheitlich sind. Die Partikelgrößen reichen von 7 nm bis 50 nm, mit einem mittleren Durchmesser von 18 nm. Dies stimmt mit dem UV/Vis-Spektrum dieser Partikel gut überein. Bei den übrigen Synthesen sind die gebildeten Partikel stäbchenförmig und zeigen kaum Veränderungen in ihrer Größe. Damit bleiben die Aspektverhältnisse auch nahezu

gleich, was die Lage der Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum erklärt. Lediglich der Anteil an sphärischen Partikeln in der jeweiligen Probe variiert. Dabei ist bei einem eingesetzten Silber-Anteil von 30 mol-% in der Synthese der geringste Anteil an sphärischen Partikeln erkennbar, was sich wiederum gut mit dem UV/Vis-Absorptionsspektrum deckt.

Tabelle 5.25 Ergebnisse der Größenanalyse der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sowie der daraus bestimmten Aspektverhältnisse in Abhängigkeit vom eingesetzten Verhältnis von Gold zu Silber. Die mit * gekennzeichnete Synthese ist die Standard-Eintopf-Synthese mit einem Silber-Anteil von 16,7 mol-% in der Synthese.

Au:Ag- Verhältnis	Größe			Aspekt- verhältnis	Anteil an sphärischen Partikeln
	<i>Länge</i>	<i>Durch- messer</i>	<i>Sphärische Partikel</i>		
100:0	--	--	18 nm	--	100 %
83,3:16,7*	19 nm	7 nm	15 nm	2,7	25 %
80:20	17 nm	7 nm	9 nm	2,4	23 %
70:30	18 nm	7 nm	10 nm	2,5	18 %
60:40	20 nm	7 nm	9 nm	2,9	42 %

Die DLS-Ergebnisse der dargestellten Gold/Silber-Nanopartikel stimmen nicht überein. Die hydrodynamischen Durchmesser liegen bei knapp 50 nm, wobei bei Einsatz von 20 mol-% Silber sowie bei 40 mol-% Silber in der Synthese abweichende Werte erhalten werden. Das Zetapotential ist für alle Proben positiv und nimmt Werte zwischen +33 mV und +43 mV an. Dies ist auf CTAB als Stabilisator zurückzuführen. Die mittels REM ermittelten Größen der Nanopartikel liegen hinsichtlich ihrer Größe deutlich unter den mittels Dynamischer Lichtstreuung erhaltenen Werten. Da im REM jedoch der metallische Kern bestimmt wird, während in der DLS der hydrodynamische Durchmesser bestimmt wird, könnte dies unter anderem an einem hohen Anteil an stabilisierendem Reagenz liegen. Da CTAB ein langkettiges Tensid darstellt, könnte CTAB diese Abweichung zwischen den beiden Messmethoden bedingen. Die hohen Werte für den PDI sind der stäbchenförmigen Morphologie der Partikel geschuldet, da die DLS von sphärischen Partikeln in ihren Berechnungen ausgeht.

Tabelle 5.26 Ergebnisse der bestimmten hydrodynamischen Durchmesser der Gold-Nanopartikel mittels Dynamischer Lichtstreuung in Abhängigkeit vom eingesetzten Silber-Anteil in der Synthese. Die mit * gekennzeichnete Synthese ist die Standard-Eintopf-Synthese mit einem Silber-Anteil von 16,7 mol-% in der Synthese.

Au:Ag-Verhältnis	z-Average	PDI	Zetapotential
100:0	47 nm	0,536	+43 mV
83,3:16,7*	51 nm	0,570	+40 mV
80:20	33 nm	0,584	+34 mV
70:30	55 nm	0,592	+38 mV
60:40	115 nm	0,831	+34 mV

Die bestimmten Silber-Anteile in den Proben bewegen sich zwischen 10 mol-% und knapp 17 mol-%. Eine deutliche Erhöhung des Silber-Anteils in den Proben aufgrund einer Erhöhung des Silber-Anteils in der Synthese ist nicht beobachtbar, allerdings ist ein Silber-Anteil von 17 mol-% beachtlich im Vergleich zu den vorherigen Messergebnissen für die hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel. Zudem zeigt die Synthese mit 30 mol-% Silber, die zuvor bereits optimale Syntheseparameter im Bereich des Anteils der sphärischen Partikel aufwies, im Vergleich zu den übrigen Synthesen den höchsten Wert an Silber in der Probe. Es werden zwar Gold/Silber-Nanopartikel mit Erhöhung des Silber-Anteils in der Synthese erhalten, allerdings kann der Silber-Anteil in den Partikeln nicht beliebig erhöht werden.

Tabelle 5.27 Ergebnisse der Atomabsorptionsspektroskopie, umgerechnet in die Gold- und Silber-Anteile in den Partikeln. Die mit * gekennzeichnete Synthese ist die Standard-Eintopf-Synthese mit einem Silber-Anteil von 16,7 mol-% in der Synthese.

Au:Ag-Verhältnis	Gold		Silber	
	Gew.-%	mol-%	Gew.-%	mol-%
100:0	--	--	--	--
83,3:16,7*	94,17	89,8	5,83	10,2
80:20	92,72	87,5	7,28	12,5
70:30	90,00	83,1	10,00	16,9
60:40	91,29	85,2	8,71	14,8

Die Fluoreszenzspektren der stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel, die mit einer Wellenlänge von 480 nm angeregt wurden, zeigen unabhängig von dem Silber-Anteil der Synthese geringe Intensitäten. Die Emissionswellenlänge liegt für alle stäbchenförmigen Partikel bei 570 nm bis 575 nm. Die Partikel, die ohne Silber-Zusatz hergestellt wurden und keine stäbchenförmige Morphologie aufweisen, zeigen mehrere Emissionswellenlängen. Dies könnte auf die unterschiedlichen Morphologien zurückzuführen sein, die in dieser Probe vorhanden sind.

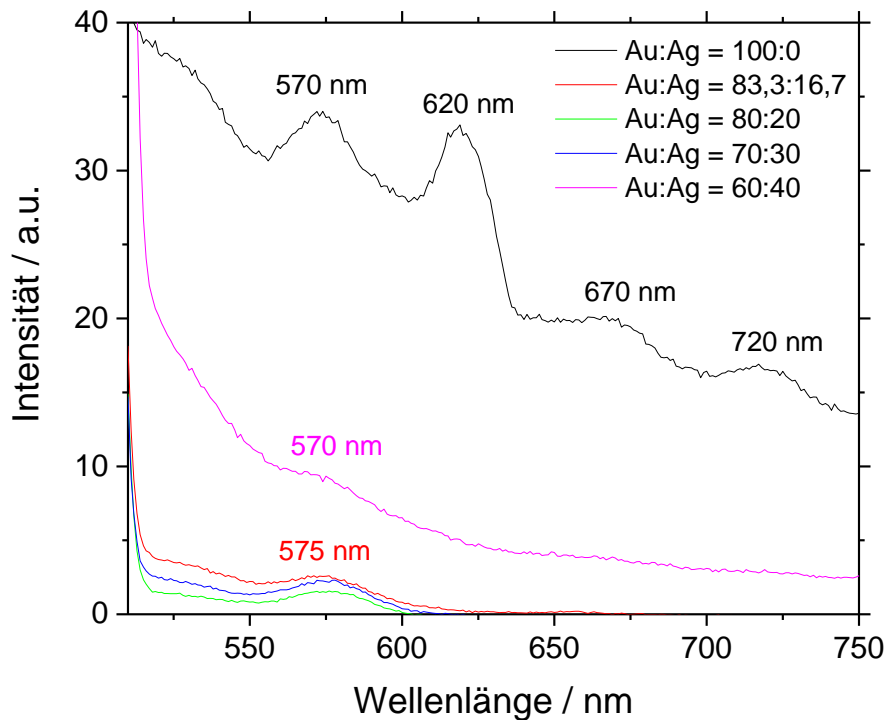


Abbildung 5.53 Fluoreszenzspektren der stäbchenförmigen Silber/Gold-Nanopartikel, hergestellt über homogene Nukleation. Es ist die Abhängigkeit des Silber-Anteils in der Synthese dargestellt. Die Anregung erfolgte bei einer Wellenlänge von 480 nm.

Die Variationen der Verhältnisse von Gold zu Silber zeigen im Allgemeinen kaum einen Einfluss auf die erhaltenen stäbchenförmigen Partikel in der homogenen Nukleation. Lediglich wenn die Synthese ohne Silber durchgeführt wird, wird eine abweichende Morphologie beobachtet. Bei Erhöhung des Silber-Anteils von der Standard-Eintopf-Synthese mit 16,7 mol-% Silber hin zu einem Anteil in der Synthese von bis zu 40 mol-% ist keine Änderung der dargestellten, stäbchenförmigen Gold/Silber-Partikel erkennbar. Die Größe der Partikel bleibt mit einer Länge von etwa 19 nm und einem Durchmesser von 7 nm annähernd gleich. Lediglich der Anteil an sphärischen Partikeln in den Proben variiert. Die Ergebnisse aus der Bestimmung des Anteils der sphärischen Partikel in jeder Probe sowie die Ergebnisse der UV/Vis-Spektren stimmen dabei gut überein. Dabei konnte ein Anteil von 30 mol-% Silber in

der Synthese als Synthese mit optimalen Parametern beobachtet werden, da hier der Anteil an sphärischen Partikeln in der Probe abnimmt und zudem der Silber-Anteil in der Probe am höchsten ist.

5.1.4 Vergleich und Diskussion der unterschiedlichen Synthesemethoden

Zuvor wurden die Ergebnisse der zwei unterschiedlichen Synthesemethoden dargestellt. Dabei konnte über die heterogene Nukleation abweichend von den bekannten stäbchenförmigen Morphologien eine hundeknochenförmige Morphologie der Partikel mit geringerer Symmetrie hergestellt werden. Ein Einbau von Silber war jedoch nicht möglich, der Anteil an Silber lag laut AAS bei etwas über 1 mol-%. Die Morphologie äußert sich vor allem in den Plasmonenresonanzen, da das UV/Vis-Spektrum dieser Partikel drei Absorptionsbanden aufweist. Gold-Nanopartikel mit einer hundeknochenförmigen Morphologie sind bereits in der Literatur bekannt. Jedoch werden diese Gold-Nanopartikel im Gegensatz zu den hier dargestellten Partikeln über einen weiteren Syntheseschritt erzeugt. Dabei werden zunächst stäbchenförmige Gold-Nanopartikel hergestellt, die zu einer weiteren Wachstumslösung mit Ascorbinsäure gegeben werden. Nach dem Protokoll von *Wang et al.* ist die Bildung der knochenförmigen Strukturen abhängig vom pH-Wert. Die hergestellten Gold-Nanostäbchen dienen als *Seeds*, und werden zu einer Wachstumslösung gegeben, die weitere Gold-Ionen und Ascorbinsäure sowie Glycin als Puffer enthält, um den pH-Wert einzustellen und konstant zu halten während der Reaktion. Die pH-Werte der Wachstumslösung werden von 3,6 bis 9,6 variiert, die knochenförmigen Strukturen werden jedoch nur bei einem pH-Wert von 5,0 erhalten.^[166] *Gou* und *Murphy* geben zur Herstellung der knochenförmigen Strukturen zu der unaufgereinigten Dispersion der Gold-Nanostäbchen weitere Ascorbinsäure hinzu. Eine weitere Reaktion der Wachstumslösung ist möglich, da der Umsatz der Gold-Nanostäbchen bei 60 % liegt.^[167] Der Umsatz der Nanopartikel liegt für die vorliegende Methode bei 75 % und ist damit höher als der Umsatz zu den Gold-Nanostäbchen. In der in dieser Arbeit vorgestellten Synthese konnte zudem eindeutig mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie gezeigt werden, dass sich die Partikelmorphologie bereits zu Beginn der Synthese nach etwa 10 Minuten ausbildet und nicht über eine stäbchenförmige Morphologie erfolgt.

Der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter, die hier untersucht wurden, ist unterschiedlich. Eine Erhöhung der Reaktionszeit scheint keinen großen Einfluss auf die Partikel zu haben, ebenso wie die Variation des Reduktionsmittels, da sowohl mit Natriumascorbat als auch mit Ascorbinsäure vergleichbare Morphologien und Größen der Partikel erhalten wurden. Bei Herabsetzen der Reaktionstemperatur von 30 °C auf 25 °C werden jedoch stäbchenförmige Gold-Nanopartikel erhalten. Somit hat bereits eine geringe Änderung der Temperatur einen großen Einfluss auf die resultierenden Partikel, was vermutlich mit der *Krafft*-Temperatur für CTAB

zusammenhängt.^[13-14] Bei Einsatz von CTAN anstelle von CTAB, wo der Unterschied im Anion des Tensids liegt, werden keine elongierten Partikel gebildet. Das Bromid-Anion im CTAB scheint damit entscheidenden Einfluss auf die Bildung der Morphologie der Partikel zu nehmen. Vor allem die Variation der Verhältnisse von Gold zu Silber zeigt einen Einfluss auf die resultierenden Partikel. Dabei verringert sich neben der Größe der Partikel auch die Form. Mit steigendem Silber-Anteil werden die Partikel kleiner, und es bilden sich eher stäbchenförmige als hundeknochenförmige Strukturen aus. Zudem werden mit steigendem Silber-Anteil vermehrt sphärische Partikel gebildet. Der Silber-Anteil in der Probe nimmt zudem mit steigendem Silber-Anteil in der Synthese zu. So werden beim Einsatz von 50 mol-% Silber in der Synthese bis zu 6 mol-% Silber in der Probe detektiert. Dies ist eine beachtliche Steigerung zu der Standard-Synthese, wo nur etwa 1 mol-% Silber gefunden wurde, auch wenn dieser Wert im Hinblick auf die eingesetzte Silber-Menge sehr gering ist.

Über die homogene Nukleation, die seltener zur Darstellung von stäbchenförmigen Partikeln eingesetzt wird, konnten sehr kleine, stäbchenförmige Gold/Silber-Nanopartikel hergestellt werden. Hier ist der Einbau des Silbers erheblich höher und liegt bei der Standard-Eintopf-Synthese bei einem eingesetzten Silber-Anteil von 16,7 mol-% bei knapp 10 mol-%. Dies ist beachtlich, da die detektierten Silber-Anteile in den Partikeln laut Literatur bei etwa 4 % für eine *Seeded-Growth*-Synthese liegen.^[165] Der Umsatz dieser Methode lag bei 35 % und ist damit geringer als der Umsatz, der von *Gou* und *Murphy* für die Bildung von Gold-Nanostäbchen mittels heterogener Nukleation gefunden wurde.^[167]

Auch für diese Synthesemethode wurden unterschiedliche Parameter variiert, um den Einfluss dieser Parameter auf die Partikelbildung untersuchen zu können. Eine Verdopplung der Reaktionszeit hat damit nur einen geringen Einfluss. Bei der Variation des Reduktionsmittels wurde hingegen ein Einfluss auf die Partikelbildung gefunden, da bei Verwendung von Ascorbinsäure ein deutlich höherer Anteil an sphärischen Partikeln gebildet wurde. Bei Veränderung des Tensids konnten lediglich sphärische Partikel hergestellt werden, wobei lediglich das Anion des Tensids ausgetauscht worden ist. Dies stimmt mit den Beobachtungen der heterogenen Nukleation überein, da auch dort nahezu sphärische Strukturen gebildet wurden. Das Bromid-Anion wird daher als elementar wichtig für die Bildung von anisotropen Formen der Gold-Nanopartikel angesehen. Für diese Synthesemethode mittels homogener Nukleation wurde ebenfalls der Einfluss der Silber-Menge in der Synthese untersucht. Erstaunlich ist hier, dass der Silber-Anteil keinen Einfluss auf die

Morphologie oder Größe der Partikel hat. Ohne Silber in der Synthese werden jedoch nahezu sphärische Strukturen gebildet. Bei der Erhöhung des Silber-Anteils in der Synthese verändert sich lediglich der Anteil an sphärischen Partikeln in der Probe, wobei ein Silber-Anteil von 30 mol-% als optimal bestimmt wurde, um möglichst wenige sphärische Partikel zu erhalten. Zudem ist hier der detektierte Anteil an Silber in der Probe am größten mit fast 17 mol-%. In der Literatur ist für die *Seeded-Growth*-Methode häufig beschrieben, dass die eingesetzte Silber-Menge in der Synthese einen Einfluss auf die Größe und damit auf das Aspektverhältnis der Partikel besitzt. Je mehr Silber in der Synthese eingesetzt wird, desto länger werden die Stäbchen, und desto größer wird das Aspektverhältnis.^[15, 167] Dies ist eine Beobachtung, die bei der Synthese mittels homogener Nukleation nicht zutrifft. Dies könnte auf die Synthesemethode zurückzuführen sein.

Ziel der Synthesen war es, elongierte Gold/Silber-Partikel mit unterschiedlichen Plasmonenresonanzen herzustellen. Ein Einbau von Silber in die Partikel stellte sich jedoch als schwierig dar. Plasmonische Edelmetall-Nanopartikel wie Gold und Silber haben ein großes Potential für den Einsatz im sensorischen Bereich aufgrund ihrer hohen Sensitivität der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz. Die LSPR ist dabei abhängig von Größe, Form, Aspektverhältnis, chemischer Zusammensetzung und Umgebung der Partikel. Die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz-Absorption von Silber soll schärfere Banden zeigen als Gold. Für einen Einsatz in Sensoren ist eine schmale Absorptionsbande aufgrund der höheren Auflösung von Vorteil. Je größer die Nanopartikel werden, desto weiter verbreitert sich die Absorptionsbande aufgrund der Erhöhung der mehrpoligen Anregungen, daher sind kleine, elongierte Nanopartikel gewünscht. Die Sensitivität der Plasmonenresonanz in Form der Frequenz und Bandbreite soll hingegen laut Berechnungen von Lee und El-Sayed^[155] unabhängig von der Silber/Gold-Zusammensetzung sein und nur von Größe und Form abhängen.^[86, 94, 155-156]

Da es leider nicht möglich war, das Verhältnis von Gold zu Silber der dargestellten, hundeknochenförmigen Partikel bei gleichbleibender Morphologie und Größe beliebig zu variieren, können hier keine vergleichenden Aussagen getroffen werden. Allerdings können die Bandweiten der Absorptionsbanden der mittels unterschiedlicher Synthesemethoden hergestellten Partikel verglichen werden. Die Gold-Nanostäbchen, die über homogene Nukleation hergestellt wurden, sind mit einer Länge von durchschnittlich 19 nm und einem Durchmesser von 7 nm sehr klein. Die Halbwertsbreite der Absorptionsbande, die auf die longitudinale Oszillation der Partikel zurückzuführen ist, beträgt etwa 118 nm. Für die knochenförmigen Gold-

Nanopartikeln, die mittels heterogener Nukleation hergestellt wurden, ergibt sich eine Halbwertsbreite der Absorptionsbande von 114 nm. Dabei sind diese Partikel aber mit einer Länge von 68 nm und einem Durchmesser von 35 nm bzw. 47 nm deutlich größer. Damit sind die Halbwertsbreiten der longitudinalen Plasmonenresonanzen, trotz der unterschiedlichen Größen sowie Morphologien der Partikel, ähnlich. Die Größe scheint hier keinen signifikanten Einfluss auf die Breite der Absorptionsbande zu haben.

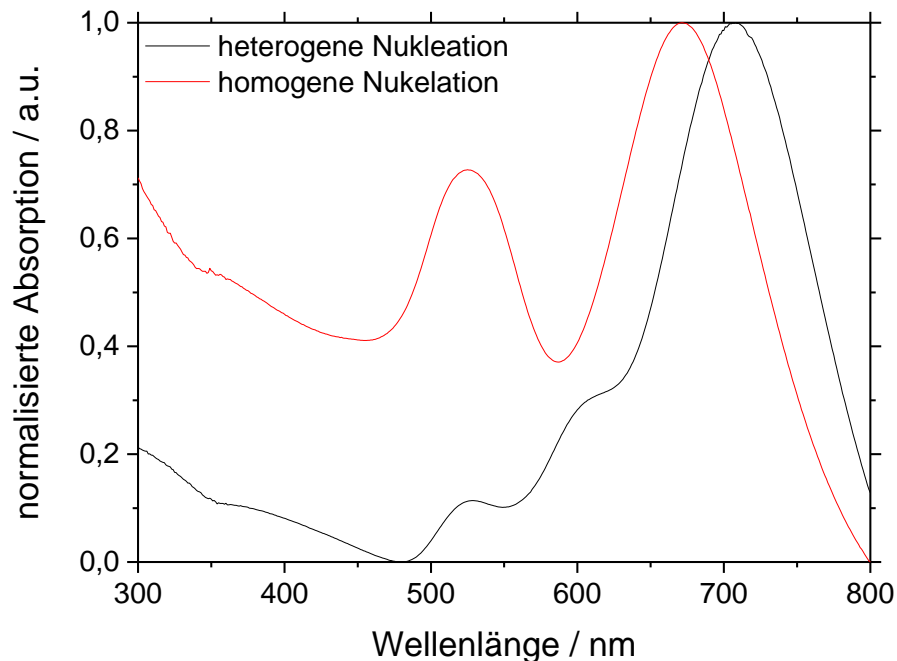


Abbildung 5.54 Vergleich der Plasmonenresonanz-Absorptionsbanden der unterschiedlichen Synthesemethoden.

Durch einen erhöhten Silber-Anteil in den Nanostäbchen sollte zudem die Absorptionsbande schmäler sein als bei einem geringeren Silber-Anteil. Diese Vermutung lässt sich aber ebenfalls nicht bestätigen, da die stäbchenförmigen Nanopartikel einen deutlich höheren Anteil an Silber aufweisen, aber keine schmalere Absorptionsbande zeigen als die hundeknochenförmigen Partikel. Zusätzlich wäre eine deutlichere Verschiebung in den bathochromen Bereich der stäbchenförmigen Partikel im Vergleich zu den hundeknochenförmigen Partikeln zu erwarten gewesen. Das Aspektverhältnis der stäbchenförmigen Partikel beträgt 2,7, während das Aspektverhältnis, welches für die Lage der longitudinalen Plasmonenresonanz-Absorption verantwortlich ist, lediglich 1,9 beträgt. Je größer das Aspektverhältnis ist, desto höher sollte die bathochrome Verschiebung der longitudinalen Plasmonenresonanz-Absorption sein.^[156] Der fehlende Unterschied in der Breite sowie die Lage der Absorptionsbande könnte jedoch auf die unterschiedliche Morphologie der Partikel zurückzuführen sein. Daher sollen die UV/Vis-Spektren der

stäbchenförmigen Gold-Nanopartikel mit einem gemessenen Silber-Anteil von 10 mol-% bzw. 17 mol-% Silber verglichen werden. Hier ist zu sehen, dass die Bande für den höheren Silber-Anteil schmaler ist als die Bande der Standard-Eintopf-Synthese, was auf einen Einfluss von Silber auf die Breite der Absorptionsbande hindeuten würde. Dies ist zudem ein Hinweis darauf, dass Silber in die Partikel eingebaut wird und nicht als separate Partikel neben den Gold-Partikeln vorliegen.

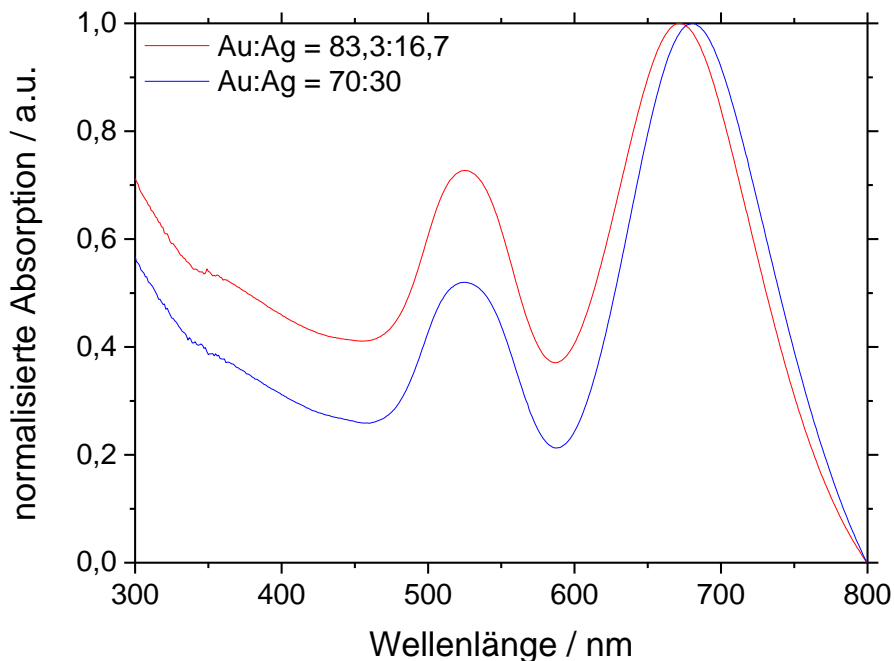


Abbildung 5.55 Vergleich der Plasmonenresonanz-Absorptionen der stäbchenförmigen Gold-Silber-Partikel mit einem Anteil an 10 mol-% Silber (rot) bzw. 17 mol-% Silber (blau) in den Proben.

Sowohl bei der homogenen als auch bei der heterogenen Nukleation spielen die *Seed*-Konzentration und die Größe dieser Partikel eine große Rolle für die resultierenden stäbchenförmigen Partikel. Die *Seed*-Partikel, die bei der heterogenen Nukleation gebildet werden, besitzen Größen <5 nm. Werden sie zu groß, so bilden sich keine definierten Morphologien aus. Die Größe dieser Partikel kann über die Alterung der *Seed*-Mischung beeinflusst werden. Eine Erhöhung der Keim-Konzentration führt außerdem bei ansonsten gleichen Reaktionsparametern zu einer Verringerung des Aspektverhältnisses. So kann über die Menge an Keim-Partikeln das Aspektverhältnis eingestellt werden.^[15, 17, 82, 157, 168-169] Bei der homogenen Nukleation werden die Keim-Partikel *in situ* gebildet und stehen sofort für die Bildung von stäbchenförmigen Nanopartikeln bereit. Auch hier ist eine optimale Konzentration der Keim-Partikel nötig. Bei zu großer Anzahl an gebildeten Keimen werden lediglich sphärische Partikel gebildet, wobei in einem optimalen Konzentrationsbereich des Reduktionsmittels wiederum das Aspektverhältnis der Stäbchen beeinflusst werden

kann. Die Größe kann hier nicht beeinflusst werden, und es findet keine Alterung der Partikel statt.^[82]

Die Synthese der stäbchenförmigen Nanopartikel wird mittlerweile standardmäßig mit Silbernitrat als Zusatz durchgeführt, da hierdurch eine Erhöhung der Ausbeute erreicht wird.^[15, 165, 170] Des Weiteren wird in der Literatur diskutiert, ob der Zusatz von Silbernitrat einen Einfluss auf die Kristallstruktur der stäbchenförmigen Gold-Nanopartikel hat oder ob dieses an den verwendeten *Seed*-Partikeln liegt. Gold-Nanostäbchen, die mit einem Citrat-stabilisierten *Seed* und ohne Zusatz von Silber-Ionen hergestellt werden, besitzen eine verzwilligte Struktur, wobei fünf {111}-trianguläre Flächen die Enden der Stäbchen bilden, und die langen Seiten von {100}-Flächen gebildet werden. Bei Verwendung eines mit CTAB-stabilisierten *Seeds* und bei Zusatz von Silbernitrat werden einkristalline Stäbchen gebildet, wobei die langen Seiten von {110}-Flächen gebildet werden. Die Enden bestehen auch bei diesen einkristallinen Gold-Nanostäbchen aus {111}-Flächen. Silber soll die selektive Bindung von CTAB an die {110}-Fläche durch Interaktion mit Bromid verstärken, und an den {110}-Kristallflächen abgeschieden werden. Da Bromid eine hohe Affinität zu Silber besitzt, könnte die Bindung von CTAB an diese Kristallfläche erhöht werden, was eine Abscheidung von Gold an dieser Kristallfläche verhindert und anisotropes Wachstum fördert. Durch Reduktion der Wachstumsschnelligkeit werden zudem einkristalline Strukturen ausgebildet.^[15, 17, 93, 157, 170-172] Jedoch konnte *Jackson et al.* zeigen, dass sich Silber an der Oberfläche der Gold-Nanostäbchen anlagert, unabhängig von den Kristallflächen. Eine Legierung mit Silber wurde von *Jackson et al.* ausgeschlossen.^[173]

Der Zusatz von Silbernitrat muss nicht der entscheidende Faktor zur Bildung von einkristallinen Partikeln sein. Die *Seeds*, die verwendet werden, sind bereits unterschiedlich. Werden Gold-Keime verwendet, die mit Citrat stabilisiert sind, wie es in der Gold-Nanostäbchen-Synthese ohne Silber-Zusatz der Fall ist, so sind bereits die Keime verzwilligt. Die resultierenden Gold-Nanostäbchen sind ebenfalls verzwilligt. Wird hingegen CTAB als Stabilisator für die Keime gewählt, so werden einkristalline Keime gebildet, was zu einkristallinen Partikeln führt. Hier wird zur Wachstums-Lösung zudem Silbernitrat zugesetzt, um die Ausbeute an Gold-Nanostäbchen zu erhöhen. Dieses könnte ebenso einen entscheidenden Einfluss auf die Kristallstruktur der Gold-Nanostäbchen haben. Die Nanostäbchen, die in Anwesenheit von Silber-Ionen wachsen, wachsen entlang der [110]-Fläche, während die Gold-Nanostäbchen, die ohne Zusatz von Silber-Ionen gebildet werden, in die [110]-Richtung wachsen.^[170-172] Die dargestellten elongierten Nanopartikel sind

unabhängig von der Synthese laut STEM-Aufnahmen einkristallin. Dabei sind in beiden Synthesemethoden die Keime mittels CTAB stabilisiert. Eine Stabilisierung des *Seeds* mittels Citrat wurde nicht untersucht. Ein Vergleich mit Stäbchen, die ohne Zusatz von AgNO_3 gebildet werden, ist hier nicht möglich, da die gebildeten Nanopartikel ohne Zusatz von Silber-Ionen annähernd sphärische Partikel bzw. undefinierte Strukturen mit wenigen stäbchenförmigen Partikeln ergeben. Zudem wurden von diesen Proben keine STEM-Aufnahmen angefertigt, sodass keine Aussage über die Kristallstruktur getroffen werden kann. Allerdings wäre es dennoch interessant zu wissen, ob diese Partikel einkristallin sind, da dann geklärt werden könnte, ob der Silberzusatz oder die Stabilisierung des *Seeds* und damit dessen Kristallstruktur eine Rolle in der Bildung der einkristallinen Nanopartikel spielen.

Es ist umstritten, ob das Tensid CTAB als *capping agent* dient, welches eine bestimmte Kristallfläche blockiert und so das Wachstum in eine bestimmte Richtung fördert, oder ob CTAB in Form der Mizellen als Templat wirkt. CTAB bildet oberhalb der kritischen Mizellkonzentration (cmc, engl. *critical micelle concentration*) zunächst sphärische Mizellen mit einem Durchmesser von 2,9 nm. Diese sphärischen Mizellen bestehen durchschnittlich aus ca. 95 CTAB-Molekülen. Bei Erhöhung der Konzentration bilden sich stäbchenförmige Mizellen aus. Dieses geschieht bei CTAB oberhalb der zweifachen kritischen Mizellkonzentration bzw. einer Konzentration von 200 mmol L^{-1} in Wasser.^[17, 174-176] Jana konnte zeigen, dass Gold-Nanostäbchen in guter Ausbeute nur oberhalb der doppelten kritischen Mizellkonzentration gebildet werden. Unterhalb dieser Konzentration werden vorwiegend sphärische Partikel gebildet.^[82] Dieses deutet daraufhin, dass CTAB als Templat wirkt und nicht als *capping agent*. Die Untersuchungen von Jackson *et al.* deuten ebenfalls auf die Wirkungsweise von CTAB als Templat hin.^[173] Dies würde jedoch nicht die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen erklären, warum ein Austausch des Anions sowie eine Synthese ohne Silber-Zusatz einen großen Einfluss auf die Partikelmorphologie haben, sodass nur annähernd sphärische Partikel gebildet werden. Andere gehen davon aus, dass CTAB als Stabilisator der Partikel dient und durch die selektive Adsorption von CTAB an bestimmte Kristallflächen das anisotrope Wachstum fördert.^[162, 164, 172] CTAB soll eine Doppelschicht um den Nanokristall bilden. Die polaren Gruppen des CTAB binden an bestimmte Kristallflächen des Goldes, und die Doppelschicht erlaubt eine Interaktion mit dem umgebenden Medium, sodass die Partikel in Wasser stabilisiert vorliegen. Als Wachstumsmechanismus wird hier ein Reißverschlussmechanismus angenommen.^[164, 170-171, 177] In dieser Arbeit werden Konzentration von 100 mmol L^{-1} verwendet, was unterhalb der doppelten kritischen

Mizellkonzentration liegt. Es werden trotzdem elongierte Nanopartikel gebildet, was auf einen Reißverschlussmechanismus als Wachstumsmechanismus durch CTAB hindeutet.

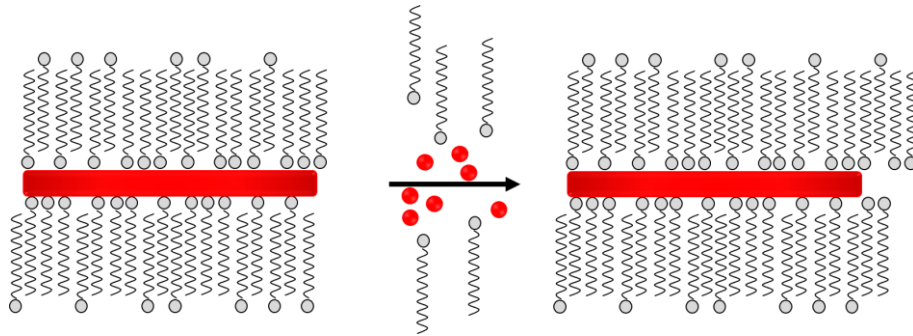


Abbildung 5.56 Reißverschluss-Modell der Nanostäbchen-Bildung aufgrund des CTAB als *capping agent*. In rot dargestellt sind die Gold-Nanopartikel, in schwarz/grau das CTAB.

CTAB wird sehr häufig in der Synthese von Gold-Nanostäbchen eingesetzt. *Gao et al.* konnten zeigen, dass unter Verwendung eines langkettigen Tensids mit einem Chlorid-Anion keine stäbchenförmigen Partikel gebildet werden.^[177] Ebenso konnten *Smith et al.* 2009 zeigen, dass durch eine Verunreinigung mit Iodid im CTAB die Bildung von Nanostäbchen verhindert wird. Dies ist auf die selektive Adsorption von Iodid an die {111}-Kristallfläche von Gold zurückzuführen.^[171] Hier wurde das Bromid-Ion im CTAB gegen das Nitrat-Ion ausgetauscht. Es ist somit kein Halogen vorhanden, welches mit Silber-Ionen eine Verbindung eingehen könnte, welches der Grund für die Wahl des Nitrats war. Bei der Synthese mit CTAN konnten jedoch keine stäbchenförmigen Partikel gebildet werden. Dieses deutet darauf hin, dass das Bromid-Ion im CTAB essentiell für die Bildung der stäbchenförmigen Partikel ist, was auch mit den vorherigen Untersuchungen von *Gao et al.*^[177] sowie *Smith et al.*^[171] übereinstimmt. *Niiodome et al.* konnten nachweisen, dass sich in der Synthese AgBr_2^- sowie AuBr_2^- Spezies bilden, die an der Oberfläche der Nanopartikel adsorbieren. Das Dibromoargentat(I) wird als essentiell für die Stäbchen-Bildung angesehen. Das Dibromoaurat(I) wird lediglich als weitere Spezies gebildet, die für die Ausbildung der stäbchenförmigen Partikel jedoch keine essentielle Bedeutung hat.^[178] Dieses würde jedoch bedeuten, dass lediglich das Bromid-Ion an der Bildung der Stäbchen beteiligt ist, und dass der langkettige Teil des CTAB gar nicht für die Bildung der Nanostäbchen benötigt wird. Dieses wurde bereits für elongierte Palladium-Nanopartikel untersucht. In der Synthese wird Kaliumbromid anstelle von CTAB eingesetzt, und es werden stäbchenförmige Palladium-Nanopartikel erhalten. Allerdings ist der Einfluss auf die Größe der resultierenden Partikel nicht geklärt, da bei Einsatz von Bromid ohne langkettiges Tensid kleinere Partikel gebildet werden.^[93]

^{179]} Dies würde wiederum bedeuten, dass CTAB als *capping agent* über das Bromid wirkt und nicht als Templat.

Die *Krafft*-Temperatur von CTAB beträgt 26 °C. Unterhalb dieser Temperatur kommt es nur zu einer geringen Ausbildung von Mizellen, da die Löslichkeit begrenzt ist. Der *Krafft*-Punkt wird allgemein definiert als die Temperatur, bei der sich die Löslichkeit/Temperatur-Kurve und die cmc/Temperatur-Kurve schneiden.^[13-14] Bei Unterschreitung der *Krafft*-Temperatur von CTAB wurde bei der heterogenen Nukleation eine andere Morphologie als zuvor gebildet. Die geformten Partikel sind sehr kurze Stäbchen, die komplexe Morphologie der Partikel konnte nicht erhalten werden. Damit hat die Ausbildung von Mizellen in der Mischung einen Einfluss auf die resultierenden Partikel. Wie dieser jedoch aussieht, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, da auch ohne Ausbildung der Mizellen stäbchenförmige Partikel gebildet wurden. Zudem sind die verwendeten Konzentrationen von CTAB in dieser Arbeit zu gering, um stäbchenförmige Mizellen auszubilden; es werden nur sphärische Mizellen ausgebildet.

Die komplexe Morphologie der hundeknochenförmigen Nanopartikel deutet auf die Bildung einer Doppelschicht des CTAB hin. Der postulierte Mechanismus wurde von *Gou* und *Murphy* aufgestellt, wobei die Synthese der hundeknochenförmigen Partikel über Gold-Nanostäbchen abläuft.^[167] Hier wurde jedoch nachgewiesen, dass die hundeknochenförmige Partikelmorphologie bereits zu Beginn der Synthese gebildet wird. Nach dem Mechanismus von *Gou* und *Murphy* wird jedoch deutlich, dass CTAB eine wichtige Rolle in der Bildung der knochenförmigen-Strukturen bildet.^[167]

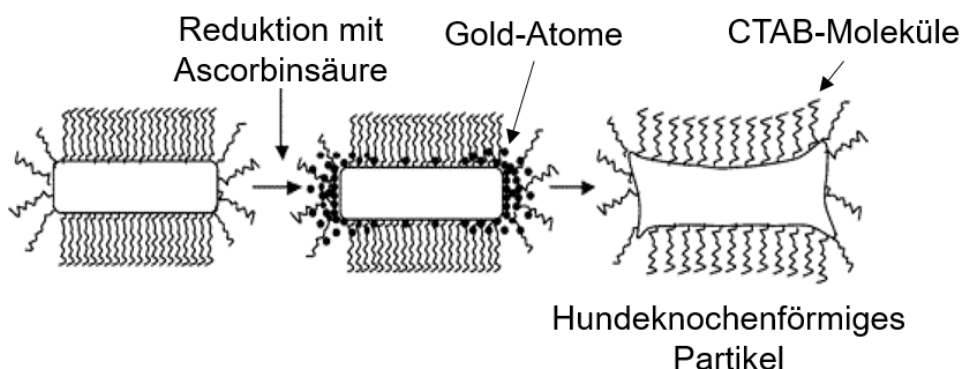


Abbildung 5.57 Postulierter Mechanismus der Bildung der hundeknochenförmigen Struktur nach *Gou et al.* Modifiziert aus ^[167].

In der Gold-Stäbchen-Synthese von *Gou* und *Murphy* wird Ascorbinsäure im molaren Verhältnis zum Gold von 1:1 eingesetzt, was zu keiner vollständigen Reduktion der Au(III)-Ionen führt. Durch Zugabe weiterer Ascorbinsäure zu der

Wachstumsmischung, nachdem sich die Gold-Nanostäbchen vollständig ausgebildet haben, werden die übrigen Gold-Ionen reduziert, die sich an die Enden der Gold-Stäbchen abscheiden.^[167] Auch *Wang et al.* geben zur Synthese der hundeknochenförmigen Partikel erneut Ascorbinsäure hinzu.^[166] In der vorliegenden Synthese wird bereits zu Beginn mit einem Natriumascorbat zu Gold Verhältnis von 2,2:1 gearbeitet. Um eine vollständige Reduktion der Au(III)-Ionen zu Au(0) zu erreichen, müsste ein Verhältnis von Natriumascorbat zu Gold von 1,5:1 zur Verfügung stehen, da Ascorbat zwei Elektronen abgeben kann, während Gold drei Elektronen zur Reduktion benötigt. Es steht somit genügend Ascorbat in der Synthese von Anfang an zu Verfügung, um alle vorhandenen Gold(III)-Ionen zu reduzieren. Es ist möglich, dass die überschüssigen Gold-Ionen sich an die Enden anlagern und so knochenförmige Strukturen ausbilden.

Im Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen der hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel von *Wang et al.* sowie *Gou* und *Murphy* mit den in dieser Arbeit hergestellten Partikeln zeigen die Partikel, die in dieser Arbeit hergestellt wurden, ausgesprängtere Enden, sodass sich eine geringere Symmetrie ergibt. Dieses könnte die dritte Absorptionsbande erklären. *Xu* und *Cortie* konnten ebenfalls eine dritte Absorptionsbande von hundeknochenförmigen Partikel detektieren, wobei die experimentellen Ergebnisse durch Simulationen unterstützt wurden. Auffällig ist, dass die dritte Absorptionsbande erst bei einer ausgeprägten Morphologie in Erscheinung tritt.^[158] Die hundeknochenförmigen Partikel von *Wang et al.* zeigen im UV/Vis-Spektrum nur Ansätze einer dritten Absorptionsbande, die sehr schwach ist. Bei den hundeknochenförmigen Partikeln von *Gou* und *Murphy* sind lediglich zwei Absorptionsbanden zu sehen, jedoch ist die zweite Absorptionsbande sehr breit und zeigt ein Plateau. Die dritte Plasmonenresonanz der in dieser Arbeit dargestellten, hundeknochenförmigen Nanopartikel ist damit auf die ausgeprägte Form der hundeknochenförmigen Partikel zurückzuführen. Durch die sehr unterschiedlichen UV/Vis-Spektren in der Literatur für hundeknochenförmige Partikel wird der große Einfluss durch geringe Änderungen in der Struktur bzw. Morphologie auf die Plasmonenresonanz deutlich.^[166-167] Das UV/Vis-Absorptionsspektrum, bei dem der Einfluss der Silber-Menge in der Synthese untersucht wurde (vgl. Abbildung 5.31), zeigt bei Erhöhung des Silber-Anteils in der Synthese auf 30 mol-% eine Annäherung der beiden Absorptionsbanden mit den höheren Wellenlängen. Außerdem wird hier eine Verbreiterung der Absorptionsbande deutlich. Bei einer weiteren Annäherung der beiden Absorptionsbanden wäre hier auch lediglich noch eine sehr breite Absorptionsbande erkennbar.

Wie bereits zuvor erwähnt, sollen die Silber-Ionen die Blockade der {110}-Fläche fördern, da Silber mit Bromid bzw. CTAB wechselwirkt und die Bindung an diese Fläche verstärkt. Zudem ist eine Reduktion der Silber-Ionen aufgrund des pH-Wertes der Reaktion nicht möglich. Die pH-Werte der Reaktionen zur Synthese der Gold-Nanostäbchen liegen üblicherweise im sauren Bereich. Die pH-Werte der vorliegenden Reaktionen liegen zwischen pH-Werten von 1,3 bis 2,6, abhängig von der Synthesemethode und dem eingesetzten milden Reduktionsmittel. Silber kann jedoch nur bei höheren pH-Werten reduziert werden.^[157, 170] Daher ist in der Literatur bereits beschrieben, dass die Synthese von legierten Silber/Gold-Nanostäbchen mit gewünschten Mengen an Silber und Gold nicht möglich ist. Es wird nur ein bestimmter Anteil an Silber in der Synthese in die Partikel aufgenommen, bei einer Änderung des Silber-Anteils in der Synthese ändern sich die erhaltenen Partikel in Größe und Form.^[15, 82, 165] Für die heterogene Nukleation konnte in dieser Arbeit die gleiche Beobachtung gemacht werden, wobei die Silber-Anteile in der Synthese von 0 mol-% bis 50 mol-% Silber variiert wurden. Eine deutliche Änderung der Partikel wurde für die Synthese ohne Silber gefunden, da hier unterschiedliche Morphologien in der Probe von sphärischen Partikeln über dreieckige Plättchen bis hin zu langen Stäbchen erhalten wurden. Bei der Erhöhung des Silber-Anteils konnte ab 40 mol-% Silber in der Synthese eine deutliche Änderung in der Morphologie festgestellt werden. Die Partikel wurden insgesamt jedoch mit steigendem Silber-Anteil kleiner. In der Literatur hingegen konnte beobachtet werden, dass die Partikel mit steigendem Silber-Anteil in der Synthese länger werden, wodurch sich das Aspektverhältnis der Partikel ebenfalls erhöht.^[15, 167] Dabei wird jedoch kaum Silber in die Partikel eingebaut. Laut AAS betragen die Silber-Anteile in den Partikeln zwischen 1 mol-% und 6 mol-%. Dies stimmt mit der Menge an Silber, die *Sau et al.* in den Partikeln nachweisen konnten (etwa 4 % Silber), gut überein.^[165] Bei der homogenen Synthese ist der Einfluss des Silber-Anteils in der Synthese auf die resultierenden Partikel geringer. Die stäbchenförmigen Partikel hatten die gleiche Größe, lediglich der Anteil an sphärischen Partikeln variiert in Kombination mit dem Silber-Anteil. Als optimaler Silber-Anteil wurde eine Menge von 30 mol-% gefunden, da hier die Menge an sphärischen Partikeln am geringsten ist. Allerdings sind die Mengen an eingebautem Silber höher, auch wenn sich die Silber-Anteile in den Partikeln mit erhöhtem Silber-Anteil in der Synthese nur geringfügig unterscheiden. So variieren die hier detektierten Silber-Anteile von 10 mol-% bis 17 mol-% Silber.

Die Ascorbinsäure ist eine schwache Säure und das Ascorbat stellt das korrespondierende Basenpaar dar. Die Säurekonstante von Ascorbinsäure liegt bei

$pK_a = 4,1$,^[164] sodass bereits eine leichte Änderung des pH-Wertes einen Einfluss auf die Konzentration des Ascorbats in Lösung hat. Es wurde bereits gefunden, dass Ascorbat ein effektives Reduktionsmittel in Anwesenheit von CTAB darstellt. Zusätzlich wird der pK_a -Wert der Ascorbinsäure in Anwesenheit von CTAB aufgrund einer Komplexbildung mit CTAB reduziert.^[164] Es wird von *Busbee et al.*^[164] angenommen, dass das Ascorbat-Monoanion besser an die {111}-Kristallfläche als an die übrigen Kristallflächen adsorbiert. Somit wäre das Ascorbat-Anion direkt vor Ort für die Reduktion der Au(III)-Ionen. Allerdings soll die Verwendung von Natriumascorbat anstelle von Ascorbinsäure oder einer Mischung aus Ascorbinsäure und Hydroxid die Bildung von längeren Nanostäbchen begünstigen. Ascorbinsäure und Ascorbat sind als schwache Reduktionsmittel nicht in der Lage, die Gold-Ionen vollständig zu reduzieren und eine Nukleation zu induzieren. So ist ein Wachstum der Gold-Partikel nur durch die Präsenz von Keim-Partikeln möglich. Ascorbat stellt im Vergleich zur Ascorbinsäure das stärkere Reduktionsmittel dar, auch wenn beide Reduktionsmittel zu den schwachen Reduktionsmitteln zählen.^[82, 164, 180] Es konnte allerdings bei den vorliegenden Reaktionen kein eindeutiger Einfluss durch die Verwendung von Ascorbinsäure oder von Natriumascorbat festgestellt werden. Auch der pH-Wert der Reaktionslösungen zeigte nur einen geringen Unterschied für beide Synthesemethoden. Sowohl mit Ascorbat als auch mit Ascorbinsäure werden Partikel mit gleicher Morphologie und gleicher Größe hergestellt.

Stäbchenförmige Gold-Nanopartikel zeigen eine hohe Fluoreszenz-Intensität, die auf einen Interband-Übergang zurückzuführen ist. Für Gold-Nanostäbchen mit dem gleichen Durchmesser aber unterschiedlichen Längen konnte gefunden werden, dass sich die Emission stetig zu höheren Wellenlängen mit zunehmendem Aspektverhältnis verschiebt, und zudem zeigt die Intensität ebenfalls eine Erhöhung aufgrund des zunehmenden Aspektverhältnisses.^[162-163] Die in dieser Arbeit gezeigten Fluoreszenzspektren der Gold-Nanostäbchen, die mittels homogener Nukleation hergestellt wurden, zeigen jedoch nur eine geringe Intensität. Die Wellenlänge der Emission liegt hingegen wie in der Literatur bei etwa 570 nm. Die Anregung betrug wie in der Literatur 480 nm. In einer anderen Untersuchung von *Eustis* und *El-Sayed* wurde hingegen gefunden, dass die Emissionswellenlänge im Fluoreszenzspektrum mit einem höheren Aspektverhältnis größer wird, die Intensität mit zunehmendem Aspektverhältnis jedoch abnimmt. In dieser Untersuchung war jedoch der Durchmesser der Partikel nicht konstant.^[156] Als mögliche Erklärung für die geringe Fluoreszenzintensität der hergestellten stäbchenförmigen Gold-Nanopartikel wird angenommen, dass das Absorptionsband, welches auf der longitudinalen

Oberflächenplasmonenresonanz beruht, nicht ausreichend mit der Interbandabsorption sowie dem Fluoreszenzband überlappt. Diese Überlappung ist dabei abhängig von der Nanopartikelgröße. Die untersuchten Nanopartikel, die eine hohe Intensität der Fluoreszenz zeigten, hatten einen Durchmesser von 20 nm und Aspektverhältnisse $>2,0$. Die hier dargestellten stäbchenförmigen Nanopartikel könnten daher zu klein sein, um eine hohe Intensität der Fluoreszenz zu zeigen, aufgrund der fehlenden Überlappung.^[156, 162-163] Die hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikel zeigen hingegen keine Fluoreszenz, was zum einen auf das kleinere Aspektverhältnis und zum anderen auf die Form der Partikel zurückzuführen sein kann.

5.2 Zinkoxid-Nanopartikel

Ziel der Darstellung der Zinkoxid-Nanopartikel ist es, eine geeignete Darstellungsmethode von kristallinen, möglichst wasserfreien Zinkoxid-Nanopartikeln mit einer Größe von <5 nm zu erhalten, um diese in Quantenpunkt-Leuchtelementen als Hilfsschicht einzubringen und die Wirkungsweise dieser Schicht zu untersuchen. Die Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit der Nachwuchsforschungsgruppe „*Solid State Lighting*“ von Frau Dr. Ekaterina Nannen sowie im Rahmen der Master-Arbeit von Herrn Dominik Andrzejewski durchgeführt.

5.2.1 Zinkoxid-Nanopartikel in Dispersion

Die synthetisierten Zinkoxid-Nanopartikel werden umfassend charakterisiert. Die Größe der Partikel wird in Dispersion mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) als auch über UV/Vis-Messung und der Methode nach *Meulenkamp*^[104] bestimmt. Die Größe der getrockneten Nanopartikel wird über Rastertransmissions-elektronenmikroskopie (STEM) bestimmt. Mittels dieser Methode lassen sich zudem die Netzebenen bei ausreichender Vergrößerung erkennen, sodass eine erste Aussage über die Kristallinität der Partikel getroffen werden kann. Des Weiteren kann die Kristallitgröße der Partikel über Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) bestimmt werden, wobei die Kristallitgröße bei einkristallinen Partikeln der Größe der Nanopartikel entspricht. Die Berechnung dieser Größe erfolgt über zwei Methoden, zum einen über die Methode nach *Scherrer*, zum anderen wird eine *Rietveld*-Verfeinerung durchgeführt. Mittels UV/Vis-Spektroskopie kann zudem die Konzentration der Partikel in Dispersion gemessen werden. Um zu bestimmen, ob die Partikel ohne Stabilisierung vorliegen, wird eine Analyse mittels Infrarot-Spektroskopie gemacht. Mittels thermogravimetrischer Analyse sowie Elementaranalyse kann ein organischer Anteil an den Partikeln zudem quantitativ bestimmt werden.

In Abbildung 5.58 ist die STEM-Aufnahme der ZnO-Nanopartikel dargestellt. Es sind Partikel mit einer sphärischen Morphologie erkennbar, die zudem eine einheitliche Größe aufweisen. Die Vergrößerung in der Abbildung zeigt ein einzelnes ZnO-Partikel mit einem Durchmesser von 3,2 nm. In dieser Vergrößerung ist außerdem erkennbar, dass das Partikel kristallin ist, da die Netzebenen erkennbar sind. Es sind keine Gitterdefekte wie z.B. Versetzungen in diesem Partikel erkennbar.

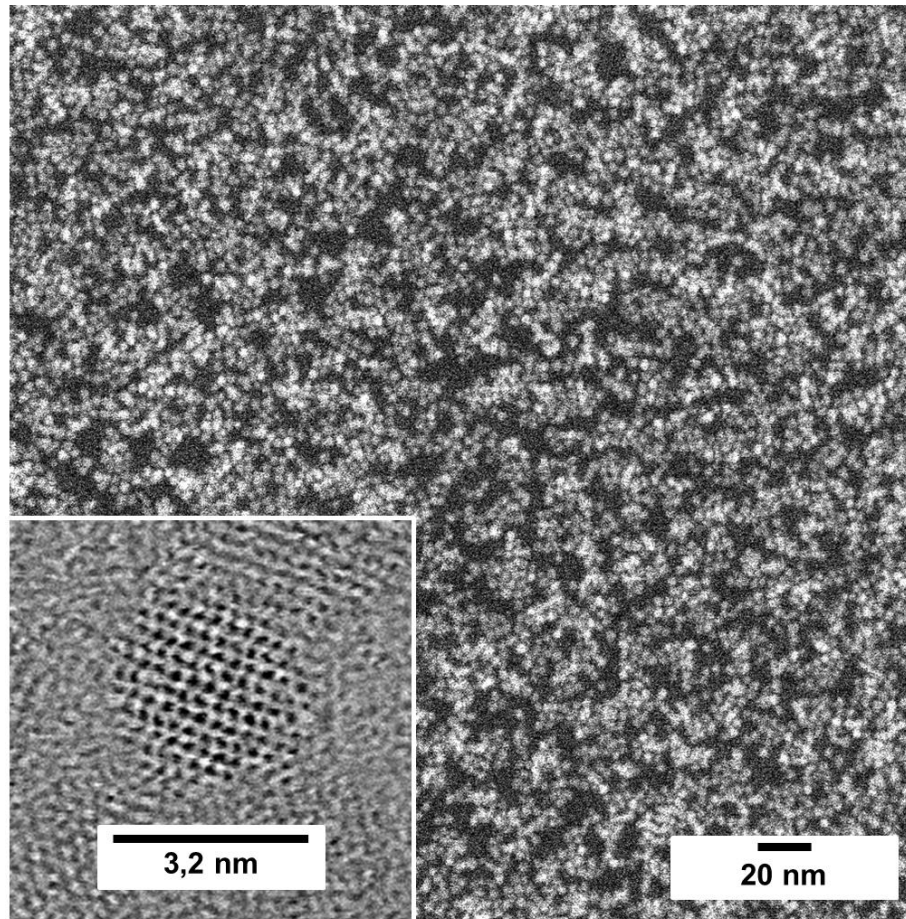


Abbildung 5.58 STEM-Aufnahme der ZnO-Nanopartikel.

Um die Größe der Partikel näher zu verifizieren, wurden weitere STEM-Aufnahmen der ZnO-Nanopartikel angefertigt, die in Abbildung 5.59 dargestellt sind. Es ergeben sich Partikelgrößen von 2,7 nm bis 4,2 nm. Durchschnittlich sind die Partikel damit 3,4 nm groß. Eine Auftragung der Partikelgrößen ist im Histogramm in Abbildung 5.60 dargestellt. Die Vergrößerungen zeigen auch bei diesen Partikeln die vorhandenen Netzebenen. Es sind keine mehrdimensionalen Gitterdefekte erkennbar. Die Netzebenen befinden sich in Abständen von einigen Å zueinander. Anhand der STEM-Aufnahmen kann nicht eindeutig erfasst werden, ob sich Agglomerate oder Aggregate bilden. Die Zusammenlagerung der Teilchen könnte ebenso auf die Trocknung zurückgeführt werden. Daher ist eine Betrachtung der Teilchen in Dispersion erforderlich, um eine Aussage über die kolloidalen Eigenschaften der Partikel treffen zu können.

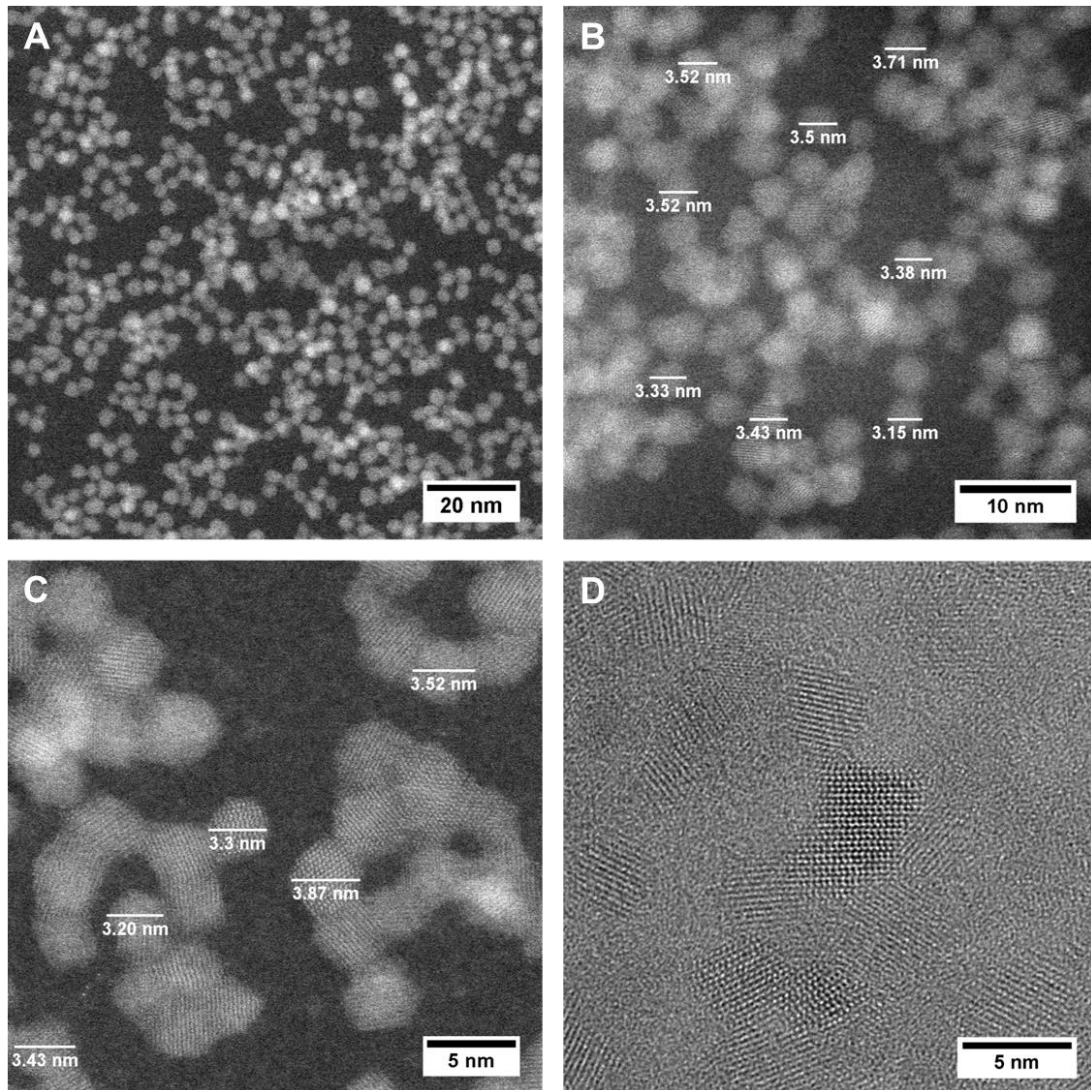


Abbildung 5.59 STEM-Aufnahmen von ZnO-Nanopartikeln. Teilweise sind die Größen ausgewählter Nanopartikel angezeigt.

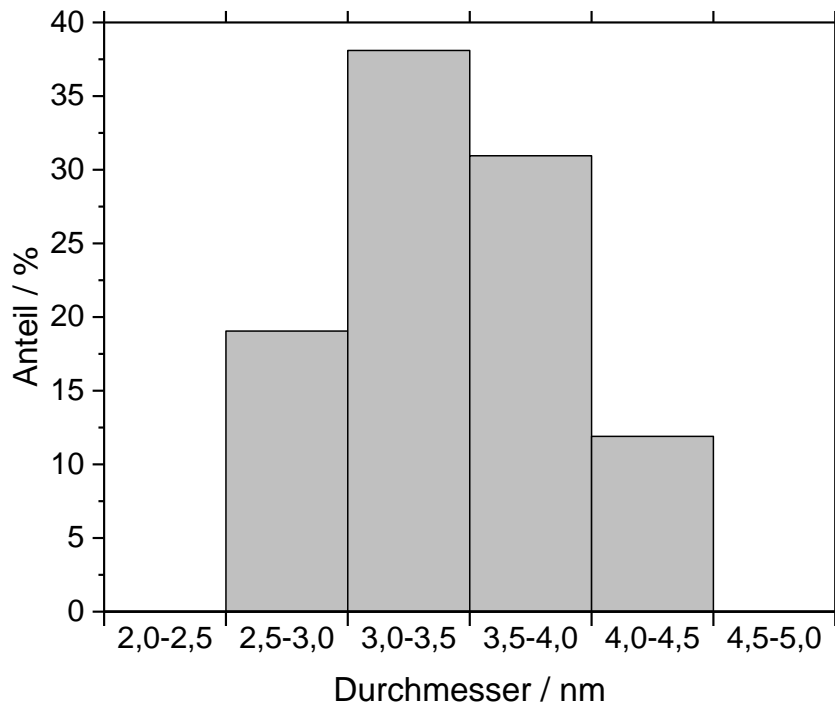


Abbildung 5.60 Histogramm der Größen der ZnO-Nanopartikel, ausgewertet aus den STEM-Aufnahmen.

Die DLS-Messungen weisen einen großen *z-Average* für die Partikel auf. So wird der hydrodynamische Durchmesser der Partikel laut Messung mit 78 nm und einem PDI von 1,0 angegeben. Dieses deutet auf Partikel mit einer sehr hohen Polydispersität hin. Es ist aber zu beachten, dass dieser Durchmesser aus der Intensitätsverteilung berechnet wird und hier der Radius mit der sechsten Potenz in die Berechnung eingeht. So werden größere Partikel und Agglomerate viel stärker gewichtet als kleine Partikel. Die Intensitätsverteilung der Dynamischen Lichtstreuung in Abbildung 5.61 zeigt zwei Maxima bei <10 nm sowie zwischen 100 nm und 200 nm. Wird hingegen die Anzahlverteilung betrachtet, so ist nur noch ein Peak mit einem Maximum bei etwa 3,5 nm zu erkennen. Es sind vermutlich Agglomerate in der Dispersion vorhanden, die in der Intensitätsverteilung vermutlich stark gewichtet werden, da das Ergebnis der Anzahlverteilung gut mit den Ergebnissen der TEM-Aufnahmen übereinstimmen.

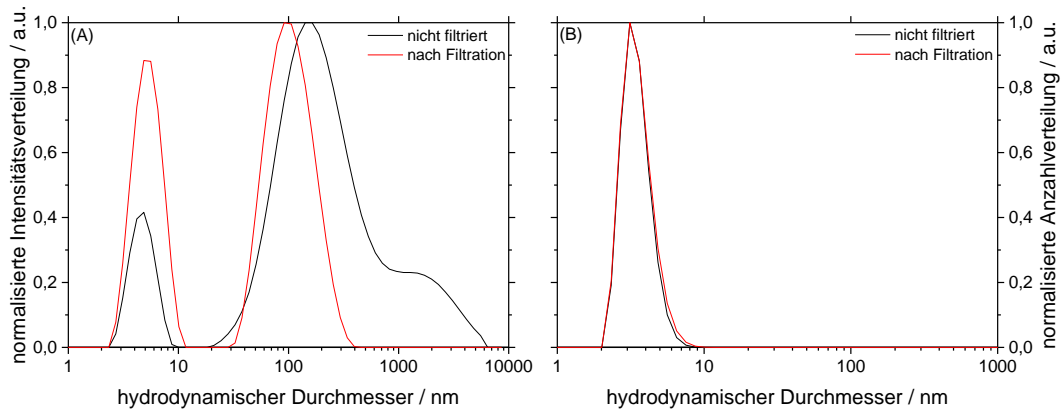


Abbildung 5.61 DLS-Aufnahmen der ZnO-Nanopartikel vor (schwarz) sowie nach Filtration (rot) mit einem Spritzenfilter mit einer Porengröße von $0,2\ \mu\text{m}$. (A) Auftragung nach der Intensitätsverteilung. (B) Auftragung nach der Partikelanzahlverteilung.

Die Dispersionen werden vor Prozessierung als Schicht mit einem Spritzenfilter mit einer Porengröße von $0,2\ \mu\text{m}$ filtriert um Agglomerate aus der Dispersion zu entfernen. Der Einfluss der Filtration auf die Partikeldispersion wurde mittels DLS bestimmt. Bei der Intensitätsverteilung sind nach Filtration etwa gleiche Intensitäten der Peaks für die kleinen Partikel sowie die großen Partikel zu erkennen. Dies deutet auf eine Abnahme der großen Partikel in Dispersion hin, wenn diese DLS-Kurve mit der DLS-Kurve vor Filtration verglichen wird. Auch wird der Durchmesser der Partikel nun nur noch mit $16\ \text{nm}$ angegeben, der PDI liegt jedoch noch immer bei $0,8$. In der Anzahlverteilung ist im Vergleich zur nicht filtrierten Probe kaum ein Unterschied erkennbar.

Die Kristallinität, Kristallstruktur sowie Kristallitgröße der Partikel kann mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt werden. Aus dem Diffraktogramm lässt sich aber auch ableiten, ob das Material phasenrein vorliegt oder ob eventuell Verunreinigungen vorhanden sind. Es können jedoch nur kristalline Verunreinigungen mittels XRD detektiert werden. Organische Stoffe, die keine Reflexe im XRD zeigen, können auf diese Weise nicht abgeschätzt werden. Die ZnO-Nanopartikel werden für die XRD-Analyse zuvor im Vakuum getrocknet.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt durch Vergleich mit Referenzreflexen von ZnO eine kristalline Struktur. Zudem kann mit Hilfe der Referenzreflexe gesagt werden, dass ZnO in der hexagonalen Wurtzit-Struktur vorliegt. Es stimmen sowohl die Lage als auch die Intensitäten der Reflexe mit der Referenz gut überein.

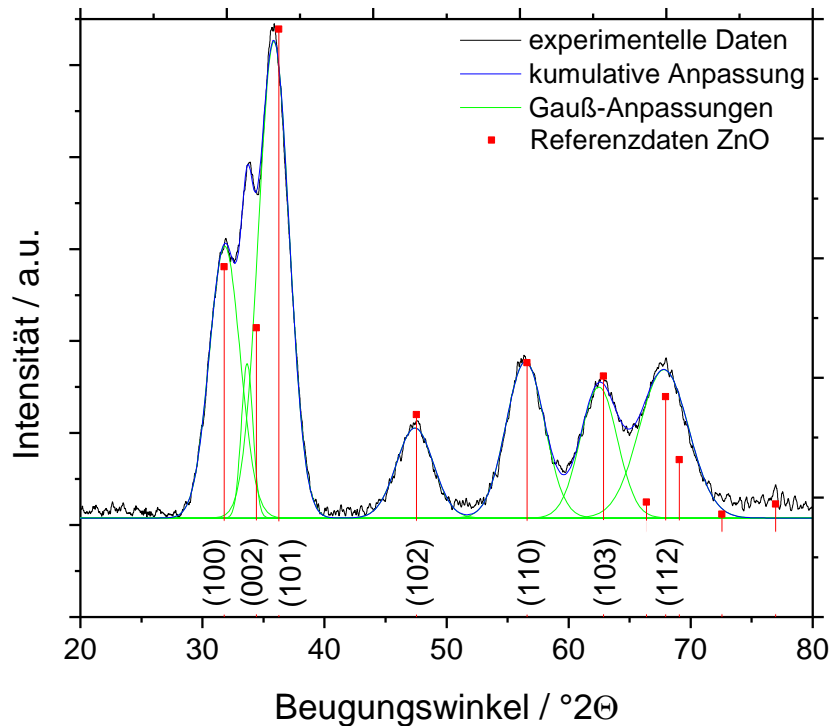


Abbildung 5.62 Röntgenpulverdiffraktogramm der ZnO-Nanopartikel. In Rot sind die Referenzreflexe^[181] für das ZnO im Wurtzit-Gitter aufgetragen. Die experimentellen Daten sind in Schwarz dargestellt und mittels *Fourier*-Glättung und Untergrundkorrektur angepasst. In Blau ist die kumulative Anpassung mit *Gauß*-Peak-Profilen aufgetragen.

Die Reflexe sind bis auf die {100}-Fläche zu kleineren Winkeln verschoben. Diese Verschiebung beträgt jedoch $<0,1^\circ 2\Theta$. Der Reflex mit der {101}-Kristallfläche, welcher die höchste Intensität aufweist, ist stärker verschoben mit etwa $0,46^\circ 2\Theta$. Die Verbreiterung der Reflexe ist den kristallinen Nanopartikeln zuzuschreiben. Wird der Kristall klein genug, so zeigt er eine Reflexverbreiterung aufgrund der begrenzten Anzahl an Netzebenen. Je kleiner der Kristall wird, desto stärker sind die Reflexe verbreitert. Mit der *Scherrer*-Gleichung (siehe Kapitel 3.3.4) und der Halbwertsbreite der Reflexe lässt sich die Korngröße der Kristalle bestimmen und bei einkristallinen Partikeln gleichzeitig die Partikelgröße. Zur Bestimmung der Kristallgröße kann jeder Reflex herangezogen werden, es wird jedoch in der Regel der Reflex mit der höchsten Intensität genutzt.

Tabelle 5.28 Zuordnung der Reflexe des Röntgenpulverdiffraktogrammes der ZnO-Nanopartikel zu den Referenzreflexen von ZnO.^[181]

Reflex		Kristallfläche Miller Indizes
Gemessen / °2 θ	Referenz / °2 θ	
31,82	31,77	(100)
33,66	34,42	(002)
35,79	36,25	(101)
47,43	47,54	(102)
56,51	56,59	(110)
62,61	62,86	(103)
--	66,37	--
67,86	67,95	(112)
--	69,08	--
--	72,57	--
--	76,96	--

Die Halbwertsbreite im vorliegenden Fall beträgt 2,99 °2 θ für die {101}-Fläche bei einem Beugungswinkel von 35,79 °2 θ unter *Gauß*-Peak-Profil-Anpassung. Der Partikeldurchmesser beträgt 3,3 nm unter der Annahme, dass einkristalline Partikel vorliegen. Die Größe der Kristalle wird für mehrere Reflexe bestimmt, um Messfehler zu minimieren. Die Ergebnisse für diese Reflexe sind in Tabelle 5.29 dargestellt. Die beiden Reflexe für die {103} - sowie {112} -Kristallfläche werden von den Berechnungen ausgenommen, da die Anpassung, wie in Abbildung 5.62 zu erkennen, bereits fehlerbehaftet ist. Laut Referenz sind Reflexe bei etwa 66 °2 θ sowie 69 °2 θ zu erwarten. Diese sind von der erwarteten Intensität geringer als die übrigen Reflexe und sind daher möglicherweise unter dem Reflex der {112}-Fläche zu finden, was zu einer fehlerhaften Analyse dieses Reflexes führen würde. Der durchschnittliche Durchmesser der Partikel beträgt nach Berechnung der einzelnen Kristallitgrößen 3,6 nm.

Tabelle 5.29 Berechnete Kristallitgrößen für verschiedene Reflexe des Röntgenpulverdiffraktogrammes in Abbildung 5.62. Die Berechnung erfolgt über die Scherrer-Gleichung.

Reflex gemessen / $^{\circ}2\theta$	Kristallfläche	Kristallitgröße
	Miller Indizes	
31,82	(100)	2,9 nm
33,66	(002)	--
35,79	(101)	3,3 nm
47,43	(102)	3,9 nm
56,51	(110)	4,2 nm
62,61	(103)	--
67,86	(112)	--

Das Diffraktogramm bestätigt, dass keine Verunreinigungen im Kristallgitter vorhanden sind. Dieses bedeutet jedoch nicht, dass weitere Verunreinigungen ausgeschlossen werden können, da auch röntgenamorphe Verunreinigungen vorliegen können. Das ZnO liegt jedoch phasenrein im Wurtzit-Gitter vor.

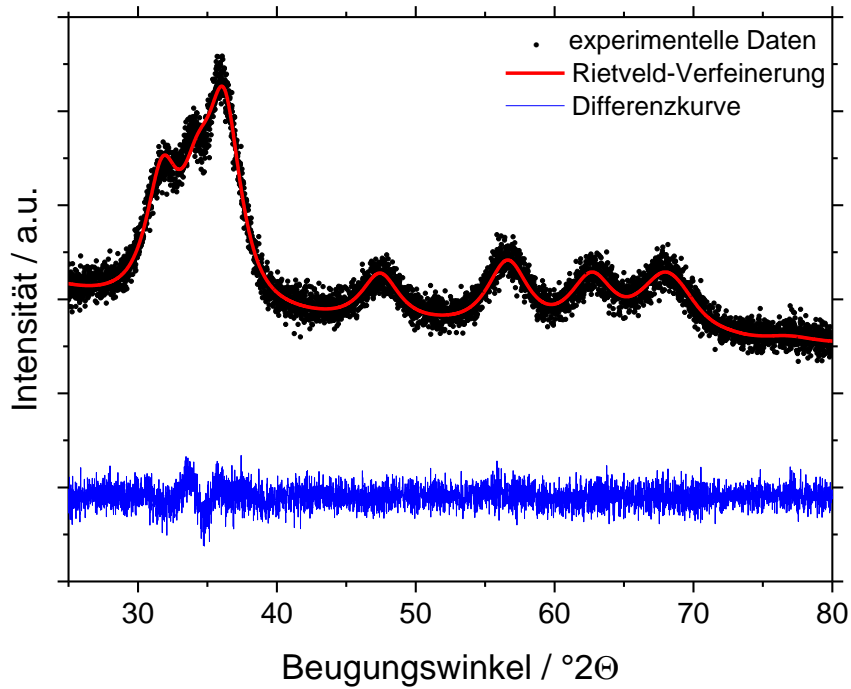


Abbildung 5.63 Röntgenpulverdiffraktogramm der ZnO-Nanopartikel und Auswertung mittels Rietveld-Verfeinerung. In Schwarz sind die experimentellen Daten dargestellt, in Rot die Rietveld-Verfeinerung. In Blau ist die Differenzkurve aufgetragen.

Das experimentell gemessene Diffraktogramm wurde zudem noch über die *Rietveld*-Verfeinerung ausgewertet. Auch diese Verfeinerung bestätigt die Annahme, dass die ZnO-Nanopartikel in der Wurtzit-Struktur vorliegen. Es wurden zudem die Gitterparameter bestimmt. Diese ergeben sich zu $a = 3,25 \text{ \AA}$ und $c = 5,23 \text{ \AA}$. Die Gitterparameter betragen laut Literatur $a = 3,250 \text{ \AA}$ und $c = 5,207 \text{ \AA}$.^[120] Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung für die Gitterkonstante a , während die Gitterkonstante c eine Vergrößerung aufweist. Die Gitter-Aufweitung ist anisotrop, und die Verkleinerung der Nanopartikelgröße hat den gleichen Effekt wie das Anlegen eines negativen Druckes. Dieser effektive negative Druck ist auf das Ungleichgewicht zwischen den weitreichenden *Coulomb*-Wechselwirkungen und den kurzreichenden repulsiven Kräften in ionischen Nanokristallen zurückzuführen.^[36, 182] Die mittels *Rietveld*-Methode bestimmte Kristallitgröße beträgt $4,0 \text{ nm}$. Diese liegt damit höher als die nach *Scherrer* ermittelte Größe. Allerdings weist die Methode nach *Scherrer* einige Fehlerquellen auf. So hängt die Berechnung stark von der *Gauß*-Peak-Profil-Anpassung ab. Aufgrund der großen spezifischen Oberfläche bei kleinen Partikeln ergibt sich aus der Oberfläche, die häufig Störstellen und Gitterdefekte aufweist, ein Fehler in der Berechnung. Allerdings stimmt die hier ermittelte Kristallitgröße nach *Scherrer* sehr gut mit den vorherigen Analysemethoden überein.

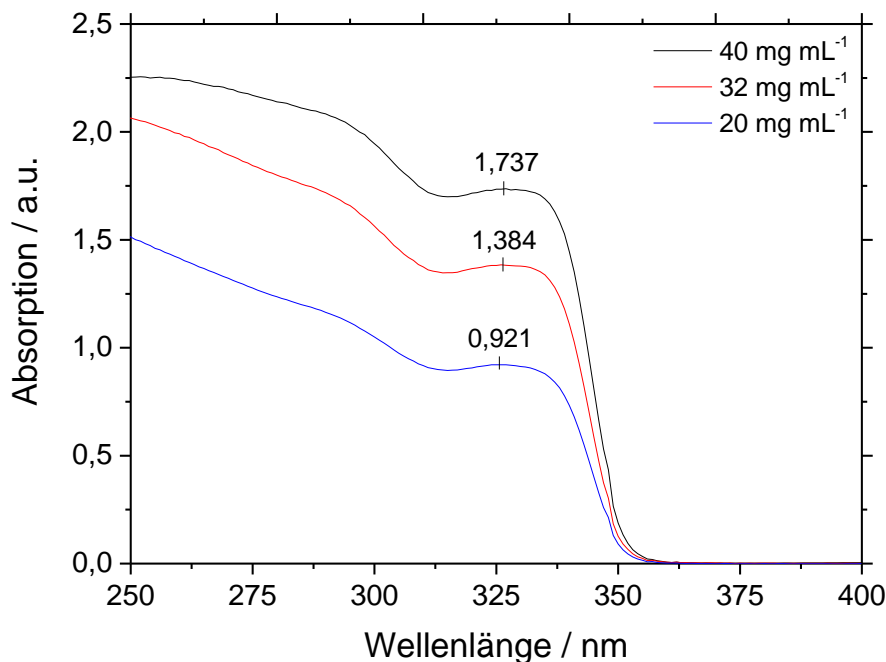


Abbildung 5.64 UV/Vis-Absorptionsspektren von ZnO-Nanopartikeln mit der gleichen Größe und unterschiedlicher Konzentration in Ethanol. Die Dispersionen wurden vor der Messung 1:120 verdünnt. Die Maxima der Exzitonen-Absorption sind gesondert markiert und liegen bei einer Wellenlänge von 325 nm .

Mittels UV/Vis-Spektroskopie kann die Konzentration der ZnO-Nanopartikel in Dispersion bestimmt werden. Es kann allerdings auch die Größe der ZnO-Nanopartikel mit einer empirisch entwickelten Methode nach *Meulenkamp* mittels UV/Vis-Messung bestimmt werden.^[104] Bei gleicher Größe der ZnO-Nanopartikel bleibt die Absorptionskante bei einer konstanten Wellenlänge, und die Intensität ist abhängig von der Konzentration der Dispersion. Dieses gilt jedoch nur für hinreichend geringe Konzentrationen der Dispersionen, weshalb die ZnO-Dispersionen für die UV/Vis-Messungen grundsätzlich 1:120 in Ethanol verdünnt werden. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration der Dispersion. Die bestimmte Konzentrationsreihe in Abbildung 5.65 gilt streng genommen nur für ZnO-Nanopartikel mit der gleichen Größe, da sich ansonsten die Absorptionskante der Exzitonen verschiebt.

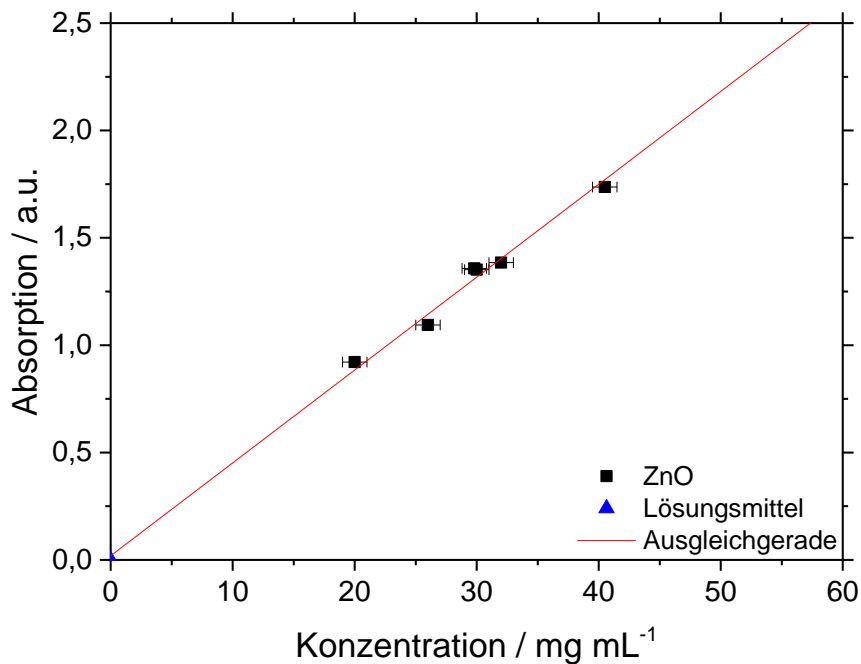


Abbildung 5.65 Experimentell bestimmte Konzentrationsgerade für die ZnO-Nanopartikel. Dabei wurde die Dispersion zur Messung mittels UV/Vis-Spektroskopie im Verhältnis 1:120 verdünnt. Die konzentrierten Dispersionen wurden getrocknet und ausgewogen.

Wie bereits zuvor erwähnt, bleibt die Absorptionskante konstant für gleich große Partikel. Je kleiner die Partikel werden, desto weiter wird die Absorptionskante zu höheren Energien, also zu kleineren Wellenlängen, verschoben. Dieses hängt mit den Quantisierungseffekten der kleinen ZnO-Nanopartikel und der Entartung der Bandlücke zusammen. Über die Methode nach *Meulenkamp* kann mit Hilfe der Absorptionskante die Größe von ZnO-Nanopartikeln bestimmt werden kann.^[104] Die Bestimmung der Wellenlänge für die ZnO-Nanopartikel ist in Abbildung 5.66

dargestellt. Die Wellenlänge $\lambda_{1/2}$ wurde bei den untersuchten ZnO-Nanopartikeln zu 340 nm bestimmt.

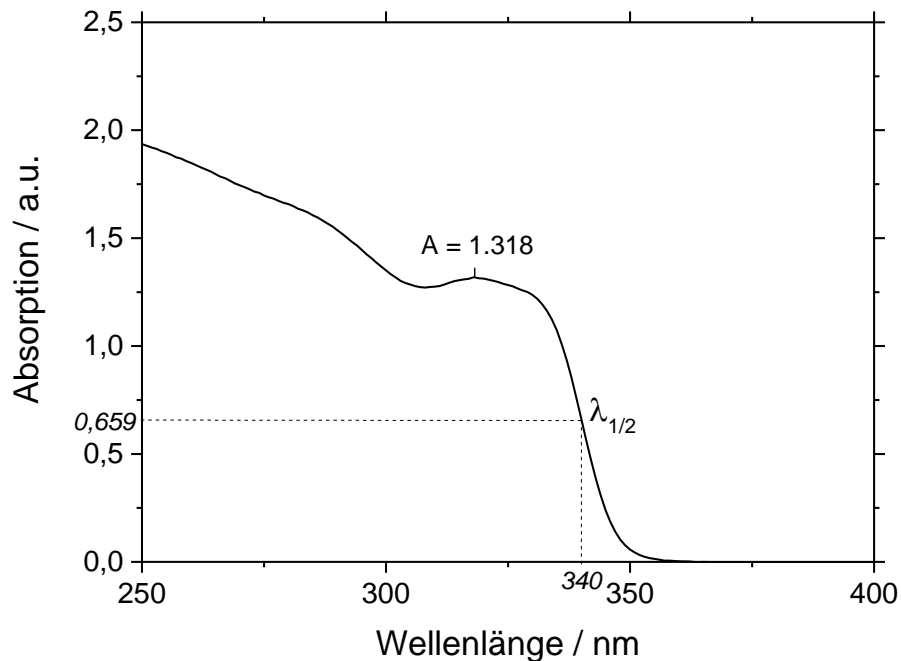


Abbildung 5.66 Bestimmung von $\lambda_{1/2}$ von ZnO-Nanopartikeln, gemessen in Ethanol (Verdünnung 1:120) mittels UV/Vis-Spektroskopie. Die empirisch entwickelte Methode beruht auf *Meulenkamp*.^[104]

Der Durchmesser der Nanopartikel kann bei einer Wellenlänge $\lambda_{1/2}$ von 340 nm mit Hilfe der Methode von *Meulenkamp*^[104] zu 3,1 nm bestimmt werden.

Tabelle 5.30 Übersicht der bisher bestimmten Größen der ZnO-Nanopartikel mittels unterschiedlicher Methoden.

Methode	TEM	DLS (Anzahl)	XRD		UV/Vis
			Scherrer	Rietveld	
Durchmesser	3,4 nm	3,5 nm	3,6 nm	4,0 nm	3,1 nm

Ziel der Synthese der ZnO-Nanopartikel ist es unter anderem, Nanokristalle mit hoher Reinheit und ohne den Zusatz stabilisierender Liganden zu erhalten. Um zu überprüfen, ob die Partikel frei von Verunreinigungen bzw. stabilisierender Agenzien sind, werden Untersuchungen mittels Infrarot-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie thermogravimetrischer Analyse durchgeführt.

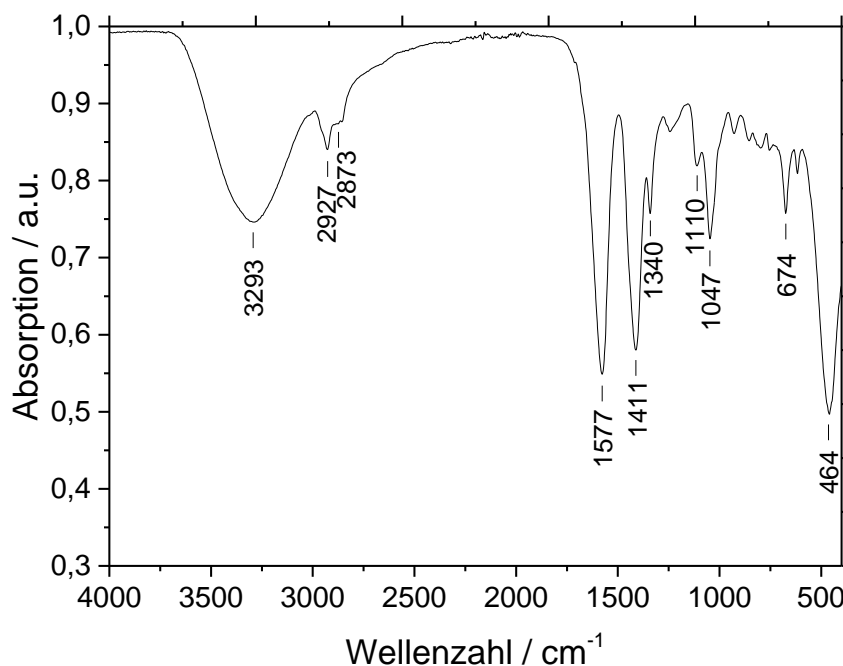
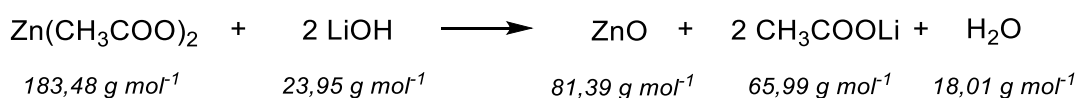


Abbildung 5.67 IR-Spektrum der getrockneten ZnO-Nanopartikel.

Die IR-Spektroskopie zeigt im Spektrum eindeutige Absorptionsbanden, was auf organische Verbindungen auf der Oberfläche schließen lässt. Im Vergleich zu reinem Zinkacetat stimmen die meisten Banden gut überein. Eine Adsorption von Acetat-Ionen CH_3COO^- auf der Oberfläche der ZnO-Nanopartikel würde zu einer Stabilisierung der Partikel führen. Zudem ist im IR-Spektrum der Nanopartikel eine breite Absorptionsbande bei etwa 3300 cm^{-1} zu erkennen, was auf OH-Gruppen hindeutet. Diese könnten von adsorbiertem Lösungsmittel oder Wasser, welches in der Synthese auftritt, stammen.



Aus der Reaktionsgleichung lässt sich die Menge an Wasser abschätzen, die in der Reaktion gebildet wird.

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{\sum M(\text{Produkte})} = \frac{18,01 \text{ g mol}^{-1}}{231,38 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 100 \% = 7,8 \%$$

Somit werden allein durch die Reaktion der Edukte etwa 7,8 % Wasser in der Reaktion gebildet. Dies könnte ein Grund für das Auftreten der OH-Bande bei etwa 3300 cm^{-1} sein.

Tabelle 5.31 Auflistung und Zuordnung der Banden der gemessenen ZnO-Nanopartikel aus dem IR-Spektrum im Vergleich zu Zinkacetat. Dabei steht ν für Valenzschwingungen des Moleküls, während δ für Deformationsschwingungen des Moleküls steht. Der Indizes stehen für symmetrische (s) bzw. asymmetrische (as) Schwingungen.

Bande der Nanopartikel / cm^{-1}	Zuordnung zur Schwingung	Bande für Zinkacetat / cm^{-1}
3293	$\nu(\text{OH})$	--
2927	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2992
2873	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2935
1577	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1535
1411	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1446
1340	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1400
1110	$\nu(\text{C}-\text{O})$	1030
1047	$\nu(\text{C}-\text{C})$	952
674	$\delta(\text{CH}_2)$	686
674	--	614
464	--	517

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie kann die Annahme getroffen werden, dass sich Acetat-Ionen als stabilisierender Ligand auf die Oberfläche der ZnO-Nanopartikel angelagert haben. Mittels Elementaranalyse sowie Thermogravimetrischer Analyse soll nun die Menge der Acetat-Ionen abgeschätzt werden. Über die elementaranalytische Bestimmung von Zink sowie Kohlenstoff in den Partikeln lässt sich die Menge an Zinkoxid sowie an Acetat berechnen.

Tabelle 5.32 Elementaranalytische Ergebnisse der ZnO-Nanopartikel. Zink wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt, während Kohlenstoff und Wasserstoff mittels Elementaranalyse bestimmt wurden.

Zink	Kohlenstoff	Wasserstoff
/ Gew.-%	/ Gew.-%	/ Gew.-%
68,15	5,64	1,18

Der Anteil an Kohlenstoff im Acetat-Anion CH_3COO^- beträgt 40,68 Gew.-%. Bei einem mittels Elementaranalyse bestimmten Gehalt von 5,64 Gew.-% Kohlenstoff, berechnet sich der Anteil an Acetat auf den Partikeln zu

$$w_{\text{C}}(\text{Acetat}) = \frac{w(\text{C}_{\text{exp}})}{w(\text{C}_{\text{theor}})} \cdot 100 \text{ Gew.-%} = \frac{5,64}{40,68} \cdot 100 \text{ Gew.-%} = 13,86 \text{ Gew.-%}$$

Über den Wasserstoff-Anteil lässt sich der Acetat-Anteil an den Partikeln ebenfalls berechnen, allerdings nur wenn keine weiteren Wasserstoffanteile in den ZnO-Nanopartikeln vorhanden sind. Der Wasserstoff-Anteil im Acetat-Anion beträgt 5,12 Gew.-%. Es ergibt sich ein Anteil von Acetat an den Partikeln

$$w_{\text{H}}(\text{Acetat}) = \frac{w(\text{H}_{\text{exp}})}{w(\text{H}_{\text{theor}})} \cdot 100 \text{ Gew.-%} = \frac{1,18}{5,12} \cdot 100 \text{ Gew.-%} = 23,05 \text{ Gew.-%}$$

Da dieser Wert zu hoch im Vergleich mit den über Kohlenstoff bestimmten Anteil an Acetat ist, sind weitere Wasserstoff-Verunreinigungen in den Partikeln vorhanden. Dies bestätigt das Auftreten der OH-Bande im IR-Spektrum.

Der Anteil an Zink beträgt in reinem ZnO 80,34 Gew.-%. Bei einem Anteil von 68,15 Gew.-% Zink in den Partikeln und unter der Annahme, dass ZnO stöchiometrisch vorliegt, ergibt sich ein Anteil von ZnO von insgesamt 84,83 Gew.-% in der Probe.

$$w(\text{ZnO}) = \frac{w(\text{Zn}_{\text{exp}})}{w(\text{Zn}_{\text{theor}})} \cdot 100 \text{ Gew.-%} = \frac{68,15}{80,34} \cdot 100 \text{ Gew.-%} = 84,83 \text{ Gew.-%}$$

Daraus lässt sich ein Anteil an Sauerstoff von 16,68 Gew.-% ableiten. Dieses würde einen Anteil an unbekannten Substanzen auf den Partikeln von insgesamt 15,17 Gew.-% bedeuten. Der Anteil an Acetat wird mit 13,86 Gew.-% angenommen, somit bleiben im Rahmen der Messungenauigkeit bei diesen Annahmen 1,32 Gew.-% ungeklärt. Dieser Anteil könnte aus Kristallwasser oder adsorbierten Lösungsmitteln bestehen.

Diese Ergebnisse werden durch die thermogravimetrische Analyse bestätigt. In der thermogravimetrischen Analyse erkennt man einen Massenverlust von 2,83 Gew.-% bis etwa 140 °C. Dieser Massenverlust kann adsorbiertem Lösungsmittel oder Kristallwasser zugeschrieben werden. Bis zu einer Temperatur von 800 °C tritt dann ein weiterer Massenverlust von 12,68 Gew.-% ein. Dieser Massenverlust deutet auf adsorbierte organische Reste auf den Nanopartikeln hin. Insgesamt tritt somit ein Massenverlust von 15,51 Gew.-% ein. Der Anteil an ZnO beträgt laut TGA

84,49 Gew.-%. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem elementaranalytischen Ergebnis überein, vor allem da der Anteil an ZnO unter der Annahme einer stöchiometrischen Verteilung des ZnO bestimmt wurde.

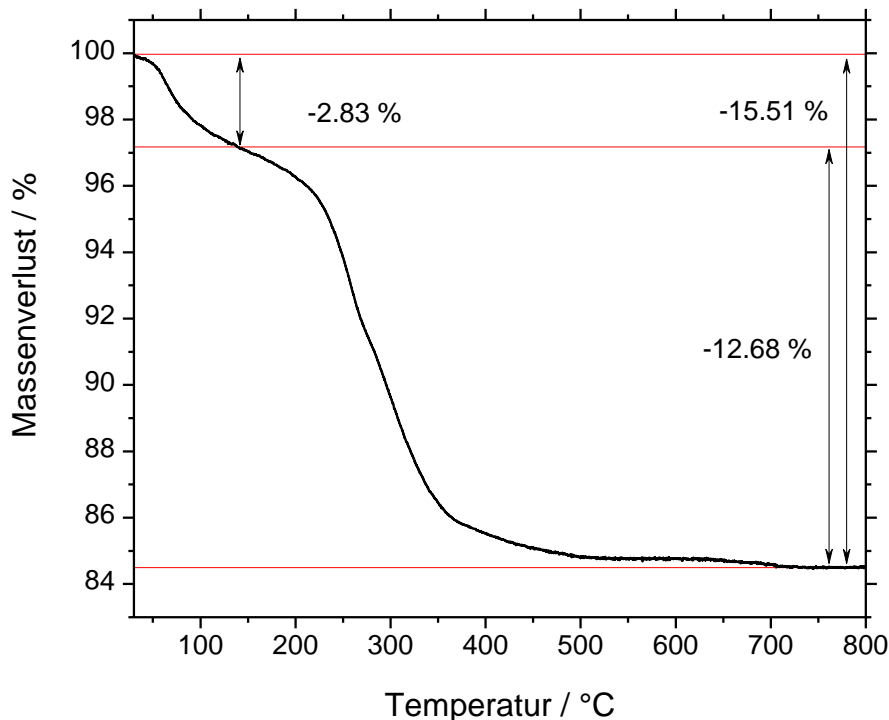


Abbildung 5.68 Thermogravimetrische Analyse der ZnO-Nanopartikel. Die Messung wurde von 30 °C bis 800 °C durchgeführt mit einer Heizrate von 2 °C min⁻¹ unter Sauerstoff- sowie Argonatmosphäre (je 25 mL min⁻¹).

Die IR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie Thermogravimetrische Analyse deuten auf eine Stabilisierung der Nanopartikel mittels Acetat hin, auch wenn auf einen zusätzlichen Liganden in der Synthese verzichtet wurde. Die Annahme, dass die Partikel unstabilisiert vorliegen, ist damit jedoch unwahrscheinlich, da die Nanopartikel ohne Stabilisierung in Dispersion vermutlich nicht stabil wären.^[110]

Im Weiteren soll die Lagerung der Partikel bei 4 °C sowie bei -20 °C verglichen werden, um ein Größenwachstum der Partikel durch Lagerung weitestgehend zu minimieren. Die Lagerung ist vor allem wichtig für die weitere Verwendung der ZnO-Nanopartikel in Bauelementen. Wenn die Partikel wachsen, sollte die Lage der Absorptionskante eine Rotverschiebung zeigen. Mittels der Dynamischen Lichtstreuung könnte man ebenfalls die Größe bestimmen, allerdings kann man mittels DLS keine Agglomeration ausschließen. In der UV/Vis-Spektroskopie würde durch Agglomeration der Partikel jedoch keine Verschiebung der Absorptionskante erfolgen, da die Kristallitgröße gleichbleibt. So kann definitiv bestätigt werden, dass die Kristallitgröße zunimmt. Abbildung 5.69 zeigt die Ergebnisse der UV/Vis-

Messungen an einer Nanopartikeldispersion, die 16 Tage im Kühlschrank bei 4 °C bzw. im Tiefkühlschrank bei -20 °C gelagert wurde.

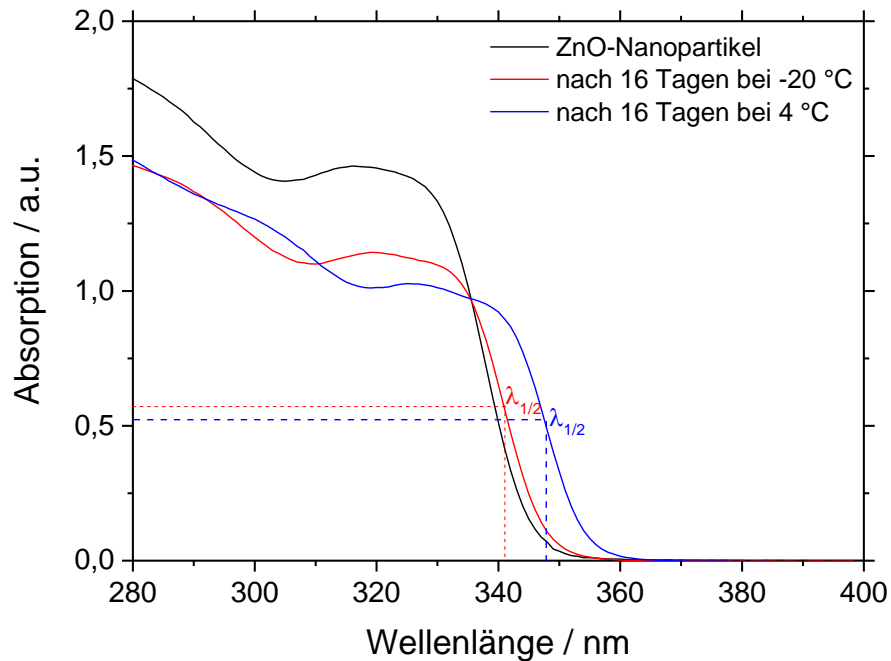


Abbildung 5.69 UV/Vis-Spektrum der ZnO-Nanopartikel nach 16 Tagen Lagerung bei 4 °C (blau) bzw. 20 °C (rot). Mittels der Methode nach *Meulenkamp* wurde die Partikelgröße nach Lagerung bestimmt.^[104]

Die erwartete Verschiebung der Absorptionskante ist deutlich erkennbar. Folgende Tabelle gibt die mittels der Methode nach *Meulenkamp*^[104] bestimmten Kristallgrößen wieder.

Tabelle 5.33 Mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmte Größen der ZnO-Nanopartikel im Vergleich auf die Größenzunahme durch die Lagerungstemperatur.

Alter der Dispersion und Lagerung	Wellenlänge $\lambda_{1/2}$	Partikelgröße	Differenz
am Tag der Synthese	335 nm	2,9 nm	--
16 Tage bei -20 °C	341 nm	3,1 nm	0,2 nm
16 Tage bei 4 °C	348 nm	3,6 nm	0,7 nm

Die Analyse der UV/Vis-Spektroskopie zeigt eindeutig, dass die Partikel bei Lagerung im Kühlschrank schneller wachsen als bei Lagerung im Tiefkühlschrank. Die Lagerungstemperatur könnte theoretisch noch weiter reduziert werden, jedoch darf der Gefrierpunkt des Lösungsmittels für die Lagerung nicht unterschritten werden. Die

Ostwald-Reifung wird bei niedriger Temperatur verlangsamt, was vor allem auf die verlangsamte *Brown'sche* Molekularbewegung zurückgeführt werden kann. Bei der Bestimmung der Partikelgrößen mittels UV/Vis-Spektroskopie ist zu beachten, dass die Formel von *Meulenkamp* empirisch aufgestellt wurde und die exakte Größe der Partikel damit nicht definitiv gegeben ist, sofern die Größe nicht durch weitere Methoden verifiziert wird.

Für die spätere Betrachtung der ZnO-Schichten in Bauelementen ist eine Abschätzung der Partikelanzahl in Dispersion hilfreich. Die Dichte von ZnO ρ_{ZnO} beträgt $5,606 \text{ g cm}^{-3}$.^[183] Die Berechnung der Partikelanzahl erfolgt über das Volumen der ZnO-Partikel V_{ZnO} sowie deren Masse m_{NP} . Es wird ein Radius r von $1,7 \text{ nm}$ für die Berechnung angenommen.

$$V_{\text{ZnO}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (1,7 \text{ nm})^3 = 20,6 \text{ nm}^3$$

$$\begin{aligned} m_{\text{NP}} &= V_{\text{ZnO}} \cdot \rho_{\text{ZnO}} = 20,6 \text{ nm}^3 \cdot 5,606 \text{ g cm}^{-3} \\ &= 20,6 \text{ nm}^3 \cdot 5,606 \cdot 10^{-21} \text{ g nm}^{-3} = 1,15 \cdot 10^{-19} \text{ g} \end{aligned}$$

Für eine Konzentration der Nanopartikel in Dispersion von 30 mg mL^{-1} ergibt sich eine Partikelanzahl N pro mL Dispersion von

$$N = \frac{m_{\text{ZnO}}}{m_{\text{NP}}} = \frac{30 \text{ mg}}{1,15 \cdot 10^{-16} \text{ mg}} = 2,61 \cdot 10^{17}$$

Dabei steht m_{ZnO} für die Masse an Zinkoxid. Diese Berechnung gibt nur eine grobe Abschätzung der Partikelanzahl in der Dispersion an, da sie stark abhängig von der Partikelgröße ist und zudem die Dichte vom Bulkmaterial angenommen wurde.

Zusätzlich soll der Umsatz der ZnO-Partikel aus der Synthese bestimmt werden. Es wurden maximal 7 mL Dispersion mit einer Konzentration von 30 mg mL^{-1} erhalten. Bei bekannter Massenkonzentration β sowie bekanntem Volumen V lässt sich die Gesamtmasse an Zinkoxid aus der Synthese bestimmen. Es wurden maximal 7 mL Dispersion mit einer Konzentration von 30 mg mL^{-1} erhalten

$$m_{\text{ZnO}} = \beta_{\text{ZnO}} \cdot V = 30 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \cdot 7 \text{ mL} = 210,0 \text{ mg}$$

Anhand der eingesetzten Menge kann nun der Umsatz bestimmt werden. Für eine eingesetzte Zinkacetat-Menge von 4 mmol ergibt sich eine maximale Masse an Zinkoxid von $325,6 \text{ mg}$. Der Umsatz ergibt sich zu

$$X_{\text{ZnO}} = \frac{210,0 \text{ mg}}{325,6 \text{ mg}} \cdot 100 \% = 64,5 \%$$

Unter Berücksichtigung, dass die Konzentration auf die Gesamtmasse, also die Masse der ZnO-Nanopartikel inklusive Verunreinigungen, bestimmt worden ist, und die Menge an ZnO laut Elementaranalyse 84,83 % beträgt, ergibt sich ein bereinigter Umsatz von 55 %.

$$X_{\text{ZnO}} = \frac{210,0 \text{ mg} \cdot 84,83\%}{325,56 \text{ mg}} \cdot 100 \% = 55 \%$$

5.2.2 Schichteigenschaften der ZnO-Nanopartikel

Um eine Aussage über das optoelektronische Verhalten der ZnO-Nanopartikel in Leuchtelementen treffen zu können, werden die Nanopartikel zunächst als Schicht auf anderen Substraten untersucht. Aus dem optoelektronischen Verhalten der ZnO-Nanopartikel kann auf energetische Eigenschaften geschlossen werden wie die Bandlücke, die Austrittsarbeit sowie die Defektstruktur in einer Schicht. Die ZnO-Nanopartikel sollen später in Leuchtelementen als zusätzliche Elektroneninjektorschicht (EIL, engl. *electron injection layer*) oder als Elektronentransportschicht (ETL, engl. *electron transport layer*) verwendet werden. Um eine Aussage über das Verhalten der ZnO-Schichten in den Leuchtelementen treffen zu können, wird in diesem Kapitel zunächst die Schichtbildung untersucht, indem die Schichtdicke über die Konfokalmikroskopie in Abhängigkeit der verschiedenen Parameter untersucht wird. Des Weiteren wird über die UV/Vis-Spektroskopie die Packungsdichte der Partikel auf einem Glassubstrat bestimmt. Die Untersuchungen an diesen Schichten wurden von Herrn Dominik Andrzejewski sowie Frau Svenja Wepfer in der Nachwuchsforschungsgruppe „*Solid State Lighting*“ von Frau Dr. Ekaterina Nannen durchgeführt.

Für die ersten Untersuchungen der Schichteigenschaften der ZnO-Nanopartikel werden diese auf Quarzglas aufgebracht. Es werden unterschiedliche ZnO-Nanopartikel-Konzentrationen für die Prozessierung verwendet, ebenso wie Spritzenfilter mit unterschiedlichen Porengrößen. Die ZnO-Schichten werden wie in 4.2.2 beschrieben hergestellt. Dieser Prozess wird nicht verändert. Als erstes wird die Dicke der erzeugten ZnO-Schichten mittels Konfokalmikroskopie untersucht. Die Schichtdicke der Elektronentransportschicht bzw. der Elektroneninjektorschicht kann einen Einfluss auf das Verhalten des lichtemittierenden Bauelements haben, weshalb

eine optimale Schichtdicke gewünscht ist. Es wird versucht, unterschiedliche Schichtdicken zu erzeugen, indem die Konzentration der verwendeten ZnO-Dispersion verändert wird. Die Schichtdicke wird anhand einer scharfen Kante gemessen, an welche der Höhenunterschied zwischen der ZnO-Nanopartikel-Schicht und der Substratoberfläche gemessen wird.

In Abbildung 5.70 ist beispielhaft das Ergebnis einer Schichtdickenmessung an einer ZnO-Nanopartikel-Schicht auf einem Quarzsubstrat dargestellt. Die Dispersion der ZnO-Nanopartikel besaß eine Konzentration von 30 mg mL^{-1} und wurde mit Hilfe eines Spritzenfilters mit einer Porengröße von $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ vor dem Aufschleuderprozess filtriert. Das Höhenprofil ist in Abbildung 5.70 (b) gezeigt. Das Höhenprofil zeigt lediglich kleine und vor allem kurze Schichterhebungen vor der Kante. Durch geeignete Wahl der Bezugsbereiche können diese Schichterhebungen für die Schichtdickenmessung ausgeschlossen werden.

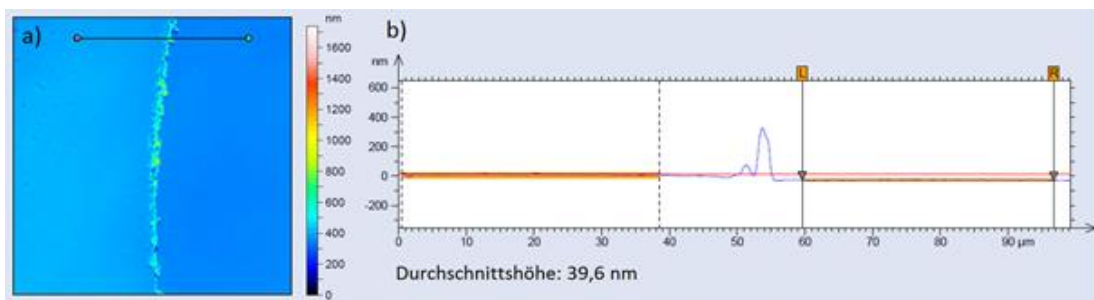


Abbildung 5.70 Beispielhafte Messung der Schichtdicke einer ZnO-Schicht auf einem Quarzsubstrat mittels Konfokalmikroskopie. Die Dispersion besaß eine Konzentration von 30 mg mL^{-1} . (a) Topographie des Substratausschnittes mit der Messlinie (schwarz). (b) Höhenprofil der Schichtdickenmessung.

Es werden verschiedene Prozessparameter untersucht und jeweils die Schichtdicke in Abhängigkeit dieser Parameter bestimmt. Es werden die Konzentrationen der ZnO-Nanopartikel ebenso wie die Spritzenfilter, die unterschiedliche Porengrößen besitzen, variiert. Die Schleuderparameter jedoch bleiben konstant, wie im Protokoll und Tabelle 4.5 beschrieben.

Die unfiltrierte sowie mittels Spritzenfilter mit einer Porengröße von $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ filtrierte Dispersion wurden jeweils nur mit einer Konzentration von 30 mg mL^{-1} prozessiert. Auffällig ist jedoch hierbei, dass die Schichtdicke etwa gleich dick ist. Der Spritzenfilter mit dieser Porengröße scheint also keinen Einfluss auf die Schichtdicke zu haben. Wird die Dispersion mit einem Spritzenfilter mit einer Porengröße von $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ filtriert, so wird die gemessene Schichtdicke geringer. Dieses hängt vermutlich hauptsächlich mit einer Verringerung der Konzentration der Dispersion zusammen, da Partikel bzw. Agglomerate mit Durchmessern größer als $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ abgetrennt werden. Trägt man die

Schichtdicke in Abhängigkeit von der Konzentration auf, so ergibt sich zunächst eine nahezu lineare Abhängigkeit. Um dieses jedoch zu verifizieren, müssten weitere Messungen durchgeführt werden.

Tabelle 5.34 Vergleich der Schichtdicken in Abhängigkeit der Nanopartikel-Konzentration sowie der Porengröße der Spritzenfilter. Die Messungen wurden auf Quarzglas ausgeführt.

ZnO-Konzentration / mg mL^{-1}	Schichtdicke / nm		
	Porengröße $0,2 \mu\text{m}$	Porengröße $0,45 \mu\text{m}$	unfiltriert
15	20	--	--
30	40	51	50
45	67	--	--

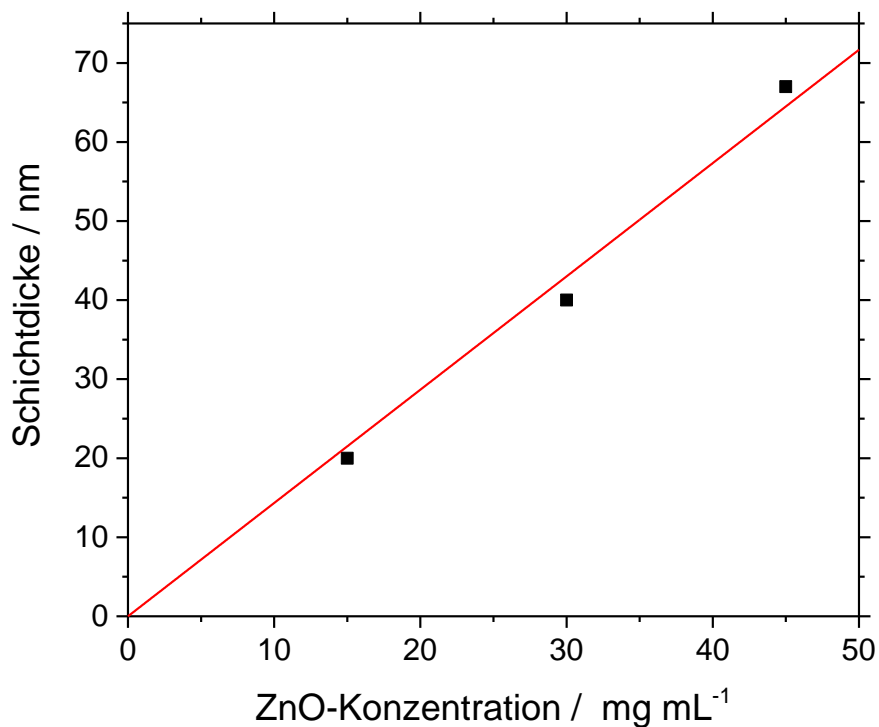


Abbildung 5.71 Auftragung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Konzentration der ZnO-Nanopartikel. Die ZnO-Dispersionen wurden vor dem Aufschleuderprozess mit einem Spritzenfilter mit einer Porengröße von $0,2 \mu\text{m}$ behandelt. Die übrigen Parameter wurden bei dem Aufschleuderprozess nicht verändert.

Für den späteren Einsatz der ZnO-Nanopartikel in Bauelementen ist jedoch nicht nur die Dicke der Schicht, sondern auch die Qualität dieser Schicht von Bedeutung. Die Qualität der Schicht soll über die Packungsdichte abgeschätzt werden, wobei eine hohe Packungsdichte von Vorteil ist. Der Elektronentransport spielt in der Schicht eine wichtige Rolle, und dieser Transport ist nur über Kontaktstellen zwischen den

Partikeln möglich. Die Packungsdichte wird experimentell über UV/Vis-Absorptionsmessungen bestimmt. Dazu müssen die Schichtdicken bekannt sein und die verwendeten Quarzsubstrate sollten UV-transparent sein.

Das UV/Vis-Spektrum zeigt eine Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Wellenlängen. Dieser Effekt kann auf verschiedenen Faktoren beruhen. Zum einen kann diese Verschiebung auf Partikel-Partikel-Interaktionen begründet sein.^[184] Allerdings könnte diese Verschiebung auch auf ein Partikelwachstum verweisen. Die Rotverschiebung beträgt $\Delta = 8$ nm bei $\lambda_{1/2}$. Dieses würde nach *Meulenkamp*^[104] eine Veränderung des Durchmessers von 0,5 nm bedeuten. Des Weiteren haben sich die Abstände zwischen den exzitonischen Absorptionsmaxima verringert. Der Abstand beträgt in der Dispersion 10,5 nm, während er in der Schicht noch 9,0 nm beträgt. Dieses ist ein weiterer Hinweis auf ein Partikelwachstum. Die UV/Vis-Messung an der Dispersion wurde am Tag der Synthese durchgeführt. Bevor jedoch die ZnO-Schicht hergestellt und vermessen werden konnte, wurde die ZnO-Nanopartikel-Dispersion für etwa 10 Tage bei 4 °C gelagert. Daher ist es wahrscheinlich, dass die Partikel während der Lagerung gewachsen sind und die Verschiebung der exzitonischen Maxima auf dieses Wachstum zurückzuführen ist.

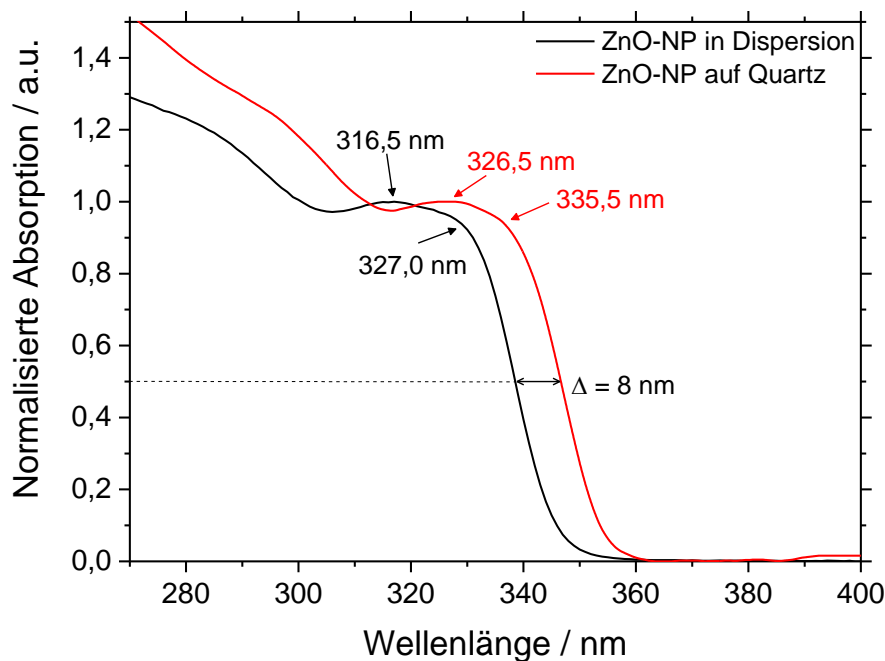


Abbildung 5.72 UV/Vis-Spektroskopie an einer ZnO-Schicht mit einer Schichtdicke von 40 nm auf einem Quarz-Substrat (rot). Die Dispersion hatte vor dem Aufschleuderprozess eine Konzentration von 30 mg mL⁻¹ und wurde mittels Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,2 µm filtriert. Als Vergleich ist eine UV/Vis-Messung an ZnO-Nanopartikeln in Dispersion (schwarz) aufgetragen.

Der Absorptionskoeffizient α der ZnO-Schicht kann mit Hilfe des *Lambert-Beer'schen*-Gesetzes nach folgender Gleichung berechnet werden:^[126]

$$\alpha = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \cdot \frac{1}{d}$$

Dabei entspricht I der Intensität des ausfallenden Lichtes, I_0 der Intensität des einfallenden Lichtes und d der Schichtdicke der Probe. Der Verlauf des errechneten Absorptionskoeffizienten ist in Abbildung 5.73 über die Wellenlänge an einer ZnO-Nanopartikel-Schicht mit einer Schichtdicke von 40 nm aufgetragen.

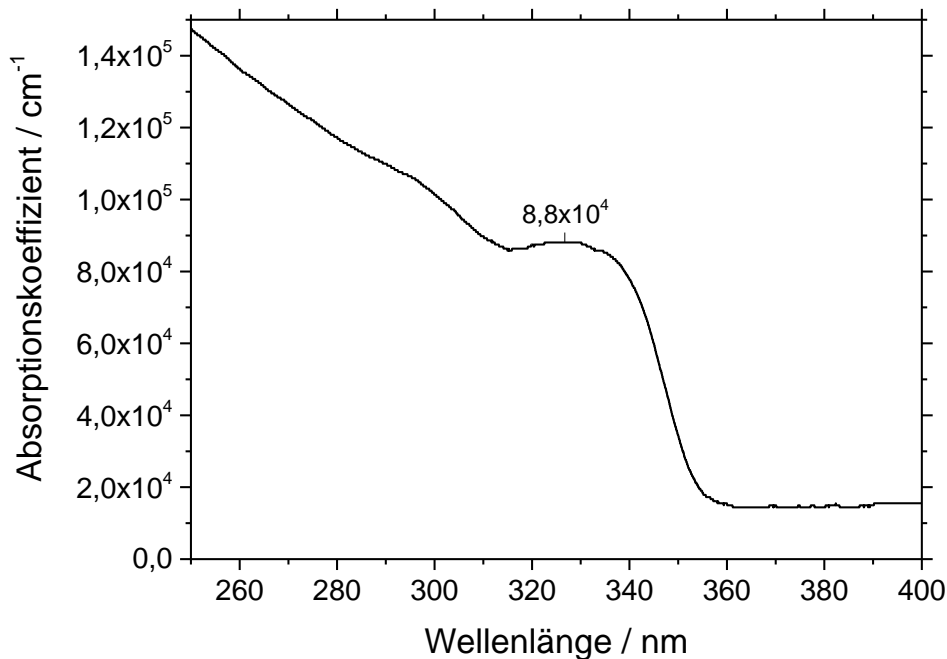


Abbildung 5.73 Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Wellenlänge für eine 40 nm dicke ZnO-Schicht auf Quarz. Die Dispersion hatte eine Konzentration von 30 mg mL⁻¹ vor dem Aufschleuderprozess und wurde mit Hilfe eines Spritzenfilters mit einer Porengröße von 0,2 µm filtriert.

Der Absorptionskoeffizient ist entscheidend am charakteristischen Exzitonen-Absorptionsmaximum. Über das Verhältnis des Absorptionskoeffizienten am Exzitonen-Maximum zum Absorptionskoeffizienten des Volumen-Materials α_0 kann die Packungsdichte P_D der jeweiligen Schicht bestimmt werden:^[185]

$$P_D = \frac{\alpha}{\alpha_0}$$

Für den Absorptionskoeffizienten des ZnO α_0 wird ein Wert von $1,95 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ angenommen.^[108] Damit ergibt sich für einen Absorptionskoeffizienten α von $8,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ eine Packungsdichte von 45 % für die ZnO-Nanopartikel-Schicht mit einer Dicke von 40 nm. Die dichteste Kugelpackung hat unter idealen Bedingungen

eine Packungsdichte von 74 %.^[109] Im Vergleich zu anderen beschriebenen Packungsdichten, bei der die ZnO-Schicht ebenfalls über einen Aufschleuderprozess hergestellt wurde, ist die Packungsdichte der hier hergestellten ZnO-Schichten jedoch höher.^[185-186] Die höhere Packungsdichte kann hier unter anderem auf die Größe der kleinen, definierten Partikel zurückgeführt werden. Zudem wurden bei der Synthese keine weiteren Liganden zur sterischen Stabilisierung der Partikel eingesetzt, auch wenn Acetat die Partikel elektrostatisch stabilisiert. Eine sterische Stabilisierung der Partikel würde einen größeren Abstand zwischen den Partikeln fördern.

Die Bestimmung der Packungsdichten wurde für alle ZnO-Schichten in Abhängigkeit der ZnO-Konzentration sowie der verwendeten Spritzenfilter durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 5.35 Vergleich der Packungsdichte der hergestellten ZnO-Schichten auf Quarz in Abhängigkeit von der ZnO-Konzentration sowie der verwendeten Spritzenfilter.

ZnO- Konzentration / mg mL⁻¹	Packungsdichte / %		
	<i>Porengröße 0,2 μm</i>	<i>Porengröße 0,45 μm</i>	<i>unfiltriert</i>
15	56	--	--
30	45	42	41
45	77	--	--

Die Packungsdichten der ZnO-Schichten, bei denen die Dispersionen zuvor nicht filtriert bzw. mit einem Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,45 μm filtriert wurden, sind im Vergleich zur hergestellten ZnO-Schicht der gleichen Dispersion und Filtration mit einer Porengröße von 0,2 μm etwas geringer. Dieses könnte an größeren Partikeln oder Agglomeraten in der Schicht liegen, welche die Packung stören würden. Bei einer Konzentration der Dispersion vor dem Aufschleudern von 45 mg mL⁻¹ liegt zudem die berechnete Packungsdichte von 77 % über der theoretisch dichtesten Kugelpackung. Die erhöhte Kugelpackung könnte erhöht sein, da bei der theoretisch dichtesten Kugelpackung exakt gleich große Kugeln angenommen werden, während die verwendeten ZnO-Nanopartikel zwar monodispers, jedoch nicht exakt gleich groß sind. Des Weiteren könnte dieses Ergebnis Folge eines Messfehlers sein. Die Defektdichte von Schichten aus ZnO-Nanopartikeln kann im Vergleich zu einer Schicht aus Volumenmaterial höher sein.^[187] Somit müsste es eine Anpassung des Absorptionskoeffizienten des

Volumenmaterials α_0 an ZnO-Nanopartikel-Schichten geben. Des Weiteren könnte ein Fehler in der Schichtdickenbestimmung für dieses Ergebnis verantwortlich sein, sodass sich in der Berechnung der Packungsdichte der Fehler weiterführt.

Anhand der Packungsdichte kann die Partikelanzahl auf dem Substrat berechnet werden. Für diese Berechnung wird die Schicht, die aus einer Dispersion mit einer Konzentration von 30 mg mL^{-1} und einem Spritzenfilter mit einer Porengröße von $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ hergestellt wurde, herangezogen. Für diese Schicht ist die Packungsdichte zu 45 % bestimmt worden und die Schichtdicke zu 40 nm . Es wird das zuvor berechnete Volumen eines Nanopartikels V_{ZnO} von $20,6 \cdot 10^{-18} \text{ mm}^3$ angenommen. Die Substratgröße beträgt $15 \text{ mm} \cdot 15 \text{ mm}$. Die Volumenschicht V_{Schicht} setzt sich dabei aus dem Produkt aus der Substratgröße sowie der Substratdicke zusammen. Die Nanopartikelanzahl auf dem Substrat N_{Substrat} ergibt sich zu

$$N_{\text{Substrat}} = \frac{P_D \cdot V_{\text{Schicht}}}{V_{\text{ZnO}}} = \frac{0,45 \cdot (15 \text{ mm} \cdot 15 \text{ mm} \cdot 40 \cdot 10^{-6} \text{ mm})}{20,6 \cdot 10^{-18} \text{ mm}^3} = 1,97 \cdot 10^{14}$$

Für den Aufschleuderprozess werden jeweils $65 \text{ }\mu\text{L}$ Dispersion benötigt. In $65 \text{ }\mu\text{L}$ Dispersion sind $1,70 \cdot 10^{16}$ Partikel enthalten. Damit werden etwa 1,2 % der Nanopartikel bei dem Schleuderprozess auf dem Substrat abgeschieden.

$$N_{65 \text{ }\mu\text{L}} = N \cdot V_{65 \text{ }\mu\text{L}} = 2,61 \cdot 10^{17} \text{ mL}^{-1} \cdot 65 \cdot 10^{-3} \text{ mL} = 1,70 \cdot 10^{16}$$

Diese Daten sollten immer kritisch betrachtet werden. Durch ideale Annahmen und Näherungen sind die Berechnungen immer fehlerbehaftet, liefern jedoch eine gute Abschätzung.

5.2.3 Optische und elektronische Eigenschaften

Im Folgenden sollen die Bandlücke bestimmt sowie die besetzten elektrischen Zustände der ZnO-Nanopartikel untersucht werden. Hierzu sollen über verschiedene Messtechniken die charakteristischen Absorptions- und Emissionswerte bestimmt werden. Im Weiteren sollen die energetischen Niveaus der Bänder abgeschätzt werden und eine Aussage über vorhandene Defekte im Material getroffen werden. Die Untersuchungen an den ZnO-Schichten wurden von Herrn Dominik Andrzejewski sowie Frau Svenja Wepfer in der Nachwuchsforschungsgruppe „*Solid State Lighting*“ von Frau Dr. Ekaterina Nannen durchgeführt.

Zunächst werden ultraviolettphotoelektronenspektroskopische Messungen an ZnO-Nanopartikel-Schichten durchgeführt. Diese dienen zur Abschätzung der Lage des *Fermi*-Niveaus und zur Detektion von Defektzuständen unterhalb der *Fermi*-Energie. Des Weiteren kann die Austrittsarbeit des Materials bestimmt werden. Als Substrat dient in diesem Fall ein Silicium-Substrat, für die Prozessierung wird jedoch das bekannte Protokoll verwendet. Die Messtiefe liegt bei UPS-Messungen zwischen 3 Å und 5 Å. Die exakte Dicke der Schicht sollte damit keinen Einfluss auf diese Messung haben.

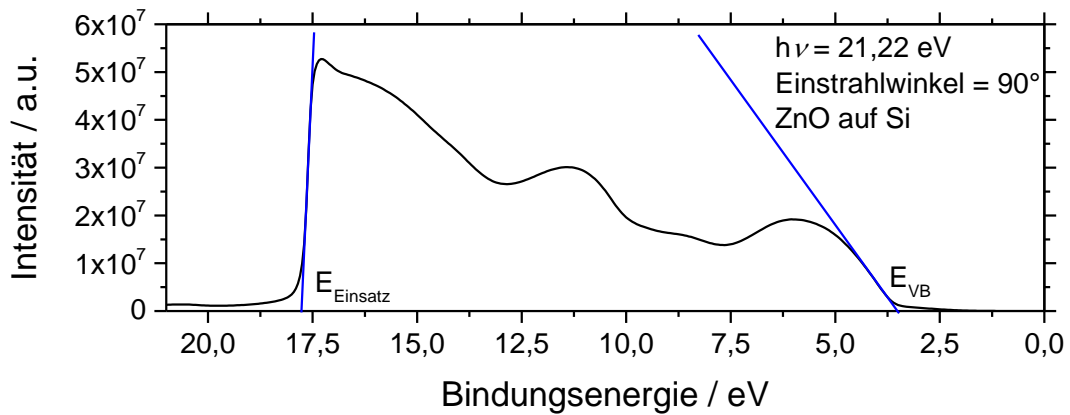


Abbildung 5.74 UPS-Messung an einer ZnO-Nanopartikel-Schicht auf einem Silicium-Substrat. Die Konzentration der ZnO-Nanopartikel betrug vor der Prozessierung 30 mg mL⁻¹. Die Dispersion wurde mit einem Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,2 µm filtriert.

Aus der gemessenen kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen kann über die eingestrahlte Energie die Bindungsenergie der Elektronen E_{B} berechnet werden. Dabei muss die Austrittsarbeit des Detektors ϕ_{Det} berücksichtigt werden.^[135]

$$E_{\text{kin}} = h\nu - (E_{\text{B}} + \phi_{\text{Det}})$$

Es wird von einem leitenden Kontakt zwischen Probe und Messinstrument ausgegangen. Die *Fermi*-Niveaus gleichen sich an. Als Referenz wird bei der Vermessung von Metallen die *Fermi*-Kante verwendet. Bei Halbleitern wie dem ZnO liegt das *Fermi*-Niveau allerdings innerhalb der Bandlücke. Daher entfällt eine Kalibration des Spektrums. Durch den elektrisch leitenden Kontakt zwischen Probe und Messinstrument wird jedoch die Annahme getroffen, dass die *Fermi*-Energie E_{Fermi} der Probe bei 0 eV liegt. Der erste signifikante Anstieg, der im Spektrum detektiert werden kann, entspricht detektierten Elektronen mit der höchsten kinetischen Energie und gibt die Lage der Valenzbandoberkante an. Die Austrittsarbeit entspricht allerdings den Elektronen, die die geringste kinetische Energie aufweisen und damit die höchste Bindungsenergie besitzen. Diese

Elektronen bilden die Einsatzkante. Die Austrittsarbeit Φ lässt sich über folgende Gleichung bestimmen:

$$\Phi = h\nu - (E_{\text{Einsatz}} - E_{\text{Fermi}}) = h\nu - E_{\text{Einsatz}}$$

Damit lässt sich die Austrittsarbeit wie in Abbildung 5.75 (A) gezeigt aus der UPS-Messung bestimmen. Die Einsatzkante wird extrapoliert und der Schnittpunkt mit der x-Achse wird für die Berechnung der Austrittsarbeit verwendet.

$$\Phi = h\nu - E_{\text{Einsatz}} = 21,22 \text{ eV} - 17,75 \text{ eV} = 3,47 \text{ eV}$$

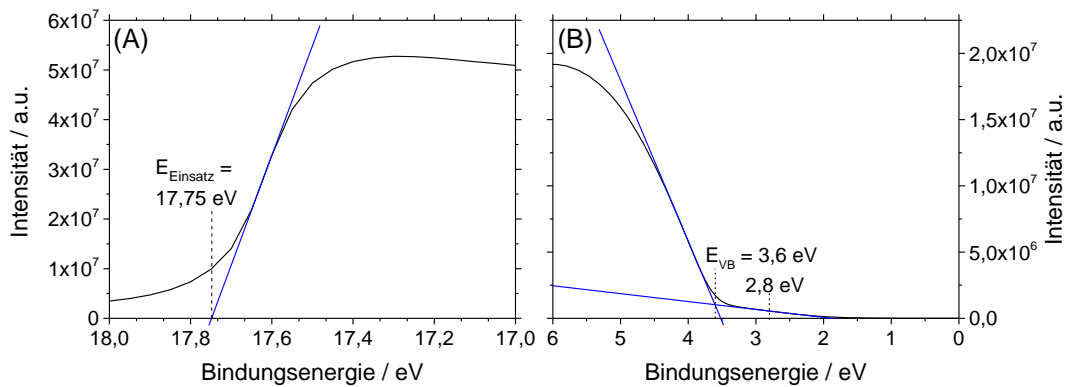


Abbildung 5.75 UPS-Messung an einer ZnO-Nanopartikel-Schicht auf einem Silicium-Substrat. Die Konzentration der Zinkoxid-Nanopartikel betrug vor der Prozessierung 30 mg mL⁻¹. Die Dispersion wurde mit einem Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,2 µm filtriert. (A) Vergrößerung der Einsatzkante. (B) Vergrößerung der Valenzbandkante sowie die erhöhte Zustandsdichte vor dem Valenzband.

ZnO als Volumenmaterial besitzt eine Austrittsarbeit von 4,0 eV.^[20] Damit ist die bestimmte Austrittsarbeit von 3,47 eV deutlich geringer. Dieses ist auf einen Oberflächen-Dipol zurückzuführen. Durch den Oberflächen-Dipol wird das Oberflächenpotential beeinflusst und ist ein Anzeichen für vermehrte Sauerstoff-Fehlstellen an der Oberfläche.^[20]

Aus dem ersten deutlichen Anstieg bei kleinen Bindungsenergien lässt sich das Niveau der Valenzbandkante bestimmen. Die Bestimmung erfolgt durch Extrapolation des linearen Abschnittes der Valenzbandkante und des Hintergrunds. Der Schnittpunkt dieser Geraden gibt das Energielevel an, um welches die Valenzbandenergie E_{VB} kleiner ist als die *Fermi*-Energie E_{Fermi} . Die Valenzbandkante der vorliegenden ZnO-Schicht liegt etwa 3,6 eV unterhalb der *Fermi*-Energie.

Nun fehlt für die Erstellung eines vollständigen Bänderdiagramms nur noch die energetische Lage des Leitungsbandes. Die Lage des Leitungsbandes kann anhand

der Valenzbandenergie über die Bandlücke der Zinkoxid-Nanopartikel abgeschätzt werden.

Die Bandlücke soll mit einem Modell der effektiven Masse theoretisch berechnet werden. Die Bandlücke entartet mit abnehmender Kristallgröße, sodass diskrete Energieniveaus vorliegen. Dieses ist eine Folge des Quanteneffekts.^[188]

$$E_{g,NP} = E_{g,bulk} + \frac{h^2}{8r^2} \cdot \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8 e^2}{4\pi \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot r} + \text{kleinere Terme}$$

Dabei stellt $E_{g,NP}$ die Bandlücke der Nanopartikel mit dem Radius r dar. $E_{g,bulk}$ entspricht der Bandlücke des Volumen-Materials von 3,37 eV.^[113-114, 119-120] m_e^* ist die effektive Elektronenmasse im Leitungsband, während m_h^* die effektive Masse der Löcher im Valenzband darstellt.^[189]

$$m_e^* = 0,3 m_e \quad m_h^* = 0,8 m_e$$

m_e ist die Masse eines Elektrons ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg), h das *Planck'sche* Wirkungsquantum, ϵ ist die relative Permittivität von 6,^[189] ϵ_0 stellt die Permittivität im Vakuum von $8,854 \cdot 10^{-12}$ A·s·V⁻¹·m⁻¹ dar und e ist die Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Der erste Term dieser Gleichung entspricht der Bandlücke des Volumenmaterials. Wichtig für die Vergrößerung der Bandlücke aufgrund von Quantenbeschränkung ist damit der zweite Term. Der dritte Term entspricht den *Coulomb*-Kräften innerhalb der Partikel. Diese Kräfte wirken einer Aufweitung der Bandlücke entgegen. Die weiteren kleineren Terme werden als vernachlässigbar klein in der Praxis angenommen. Somit lässt sich eine Bandlücke der ZnO-Nanopartikel von 3,83 eV mit dieser Gleichung unter der Annahme eines Radius der Partikel von 1,7 nm bestimmen. Für die ZnO-Schicht wird die Vergrößerung der Partikel um 0,5 nm durch Lagerung vor Prozessierung berücksichtigt, die zuvor mittels UV/Vis-Spektroskopie in Abbildung 5.72 bestimmt worden ist. So ergibt sich eine Bandlücke der Partikel von 3,71 eV in der Schicht. Solche berechneten Daten sollten immer kritisch betrachtet werden. *Spanhel* konnte zeigen, dass die mittels dem effektiven Masse Modell bestimmten theoretischen Bandlücken für ZnO gut mit den experimentell bestimmten Bandlücken übereinstimmen.^[190] Jedoch werden von *Spanhel* andere Werte für die Permittivität angenommen als von *Klingshirn*.^[184]

Eine weitere Methode, um die Bandlücke abzuschätzen, ist über UV/Vis-Messungen. Bei dieser Methode werden der Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient α

in der Nähe der Absorptionskante, der Anregungsenergie $h\nu$ und der Bandlücke E_g ausgenutzt.^[191-192]

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g)$$

A stellt einen Proportionalitätsfaktor dar. Dieser ist abhängig von der effektiven Masse der Elektronen sowie der Löcher im Leitungs- und Valenzband. Die mittels UV/Vis-Messung erhaltenen Absorptionsspektren können mit Hilfe dieser Gleichung umgerechnet werden. Es folgt eine Auftragung von $(\alpha h\nu)^2$ gegen $h\nu$. Der lineare Teil der Absorptionskante wird extrapoliert und der Schnittpunkt mit der x-Achse stellt die Energie der Bandlücke dar. Es werden keine exzitonischen Effekte in dieser Gleichung berücksichtigt.

Die Messungen in Abbildung 5.76 wurden (A) an einer ZnO-Nanopartikel-Dispersion nach Verdünnung (1:120) in Ethanol mit einer Konzentration von 30 mg mL^{-1} durchgeführt und (B) an einer ZnO-Schicht. Beide Spektren wurden im Anschluss umgerechnet. Durch Extrapolation der Absorptionskante erhält man eine Energie der Bandlücke von $E_g = 3,61 \text{ eV}$ für die Dispersion sowie von $E_g = 3,52 \text{ eV}$ für die Schicht.

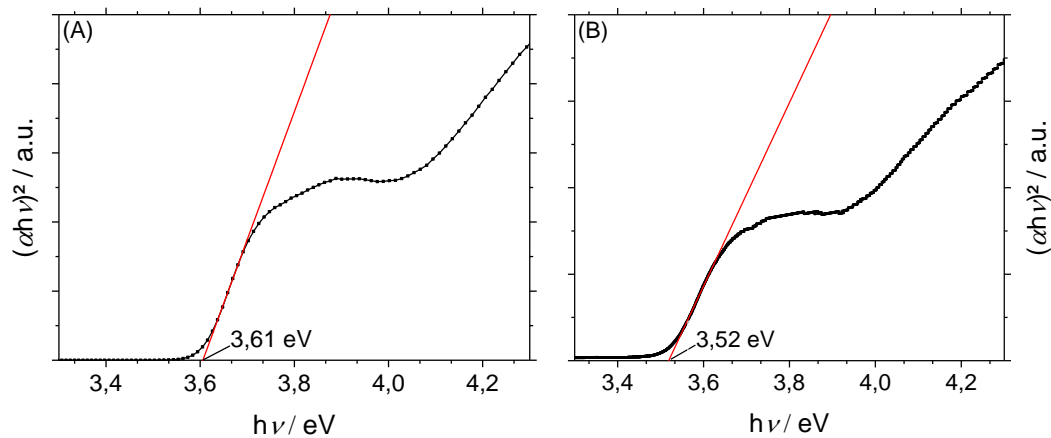


Abbildung 5.76 UV/Vis-Absorptionsspektren an (A) ZnO-Nanopartikeln in Dispersion nach Verdünnung (1:120) sowie (B) an einer Schicht aus ZnO-Nanopartikeln. Durch Extrapolation der Absorptionskante erhält man durch den Schnittpunkt mit der x-Achse die Energie der Bandlücke.

Die UV/Vis-Absorption als Methode zur Bestimmung der Bandlückenenergie sollte kritisch betrachtet werden. Das eingestrahlte Licht kann durch Defekte im Kristall oder an der Oberfläche absorbiert werden. So ist es möglich, dass Photonen bereits unterhalb der Energie der Bandlücke aufgrund von Fehlstellen, welche energetisch innerhalb der Bandlücke liegen, absorbiert werden. Durch Extrapolation wird die Einsatzkante der Absorption bestimmt. In diesem Bereich ist die Absorption sehr gering und weist daher eine höhere Störanfälligkeit auf. Des Weiteren spielt die

sogenannte *Urbach Tail*-Streuung eine Rolle. Theoretisch sollte die Absorptionskante keinen exponentiellen Anstieg, sondern einen linearen Anstieg zeigen, da unterhalb der Bandlückenenergie keine Absorption stattfinden sollte. Experimentell ist jedoch im ersten Bereich bis zum linearen Bereich der Einsatzkante eine exponentielle Abhängigkeit gegeben, welche auch als *Urbach-Gesetz* bezeichnet wird. Die Absorptionskante wird auf sog. *Tail*-Zustände zurückgeführt, die auf Defektstellen im Kristall beruhen. Des Weiteren ist die Lage der Einsatzkante immer von bathochromen sowie hypsochromen Verschiebungen abhängig. Eine bathochrome Verschiebung der Einsatzkante ist dabei auf Partikel-Partikel-Interaktionen zurückzuführen, während eine hypsochrome Verschiebung auf den *Burstein-Moss*-Effekt zurückzuführen ist. Der *Burstein-Moss*-Effekt beschreibt die Vergrößerung der effektiven Bandlücke bei Halbleitern mit hoher Dotierung.^[184, 193]

Die dritte Möglichkeit zur Bestimmung der Bandlückenenergie beruht auf charakteristischen Resonanzen der Exzitonen-Absorption. Diese Methode beruht ebenfalls auf der UV/Vis-Absorption und in diesem Spektrum wird die Absorption gegen die Energie $h\nu$ aufgetragen.

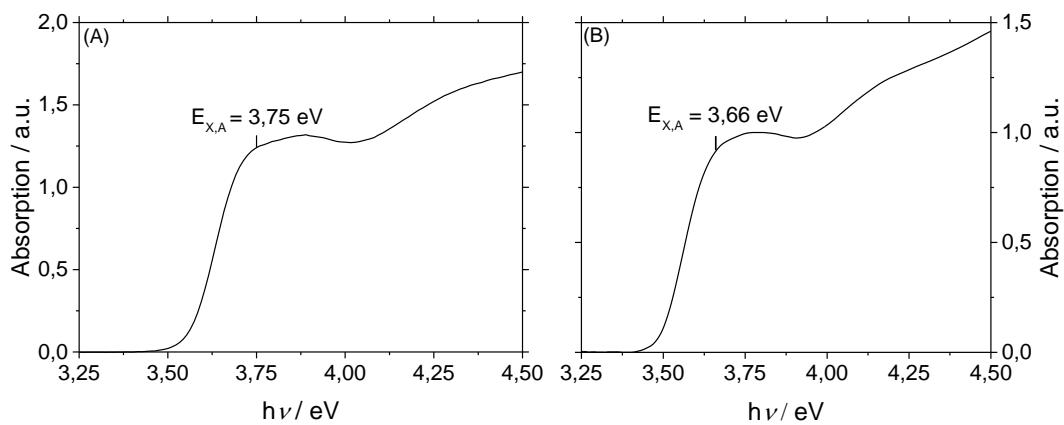


Abbildung 5.77 UV/Vis-Absorptionsspektren an (A) ZnO-Nanopartikeln in Dispersion nach Verdünnung (1:120) sowie (B) an einer Schicht aus ZnO-Partikeln. Abschätzung der Lage der Exzitonen-Absorption.

Es wird die erste Resonanz der Absorptionskurve zur Bestimmung der Bandlücke herangezogen, da diese dem Grundzustand entspricht. Die Energie eines Exzitonen-Übergangs zwischen Valenz- und Leitungsband E_x setzt sich aus der Energie der Bandlücke E_g sowie der Bindungsenergie eines freien Exzitons $E_{bin,X}$ zusammen.^[108]

$$E_x = E_g - E_{bin,X}$$

Die Bindungsenergie der freien Exzitonen entspricht 60 meV.^[119, 124] In Abbildung 5.77 sind die UV/Vis-Spektren dargestellt. Der erste Übergang eines Exzitons kann auf

$E_{X,A} = 3,75$ eV für die Dispersion und auf $E_{X,A} = 3,66$ eV für die ZnO-Schicht abgeschätzt werden. Es ergibt sich damit eine Energie der Bandlücke für die ZnO-Nanopartikel in Dispersion von

$$E_{g,NP} = E_{X,A} + E_{bin,X} = 3,75 \text{ eV} + 0,06 \text{ eV} = 3,81 \text{ eV}$$

sowie in der ZnO-Schicht von

$$E_{g,NP} = E_{X,A} + E_{bin,X} = 3,66 \text{ eV} + 0,06 \text{ eV} = 3,72 \text{ eV}.$$

Folgende Tabelle fasst die Ergebnisse der unterschiedlichen Methoden zur Abschätzung der Bandlücke zusammen. Die Werte aus dem effektiven Masse-Modell, welches auf der Berechnung der Bandlücke aufgrund der Partikelgröße beruht, sowie die Werte, die aus der Exzitonen-Absorption resultieren, welches auf der UV/Vis-Spektroskopie beruht, stimmen gut überein. Zudem wird die Methode der Exzitonen-Absorption am wenigsten von äußeren Effekten beeinflusst. Daher wird für alle weiteren Berechnungen eine Energie der Bandlücke von 3,7 eV für die Schichten aus ZnO verwendet.

Tabelle 5.36 Zusammenfassung der bestimmten Bandlücken der ZnO-Nanopartikel in Dispersion bzw. der ZnO-Nanopartikel prozessiert als Schicht über drei verschiedene Methoden.

Methode	Bandlücke		
	Effektives Masse-Modell	UV-Absorptionskante	Exzitonen-Absorption
Dispersion	3,83 eV	3,61 eV	3,81 eV
Schicht	3,71 eV	3,52 eV	3,72 eV

Aus den bisher erhaltenen Erkenntnissen über die energetische Lage der Bänder lässt sich ein schematisches Bänderdiagramm für die ZnO-Nanopartikel erstellen. Die Defektstellen besitzen dabei jedoch keine diskreten Energiewerte, sondern kommen eher Defektniveaus gleich, die über einen weiten Energiebereich vorliegen. Das erstellte Bänderdiagramm sowie die Defekte werden im Anschluss durch Abgleich mit Ergebnissen aus PL- sowie PLE-Messungen verifiziert.

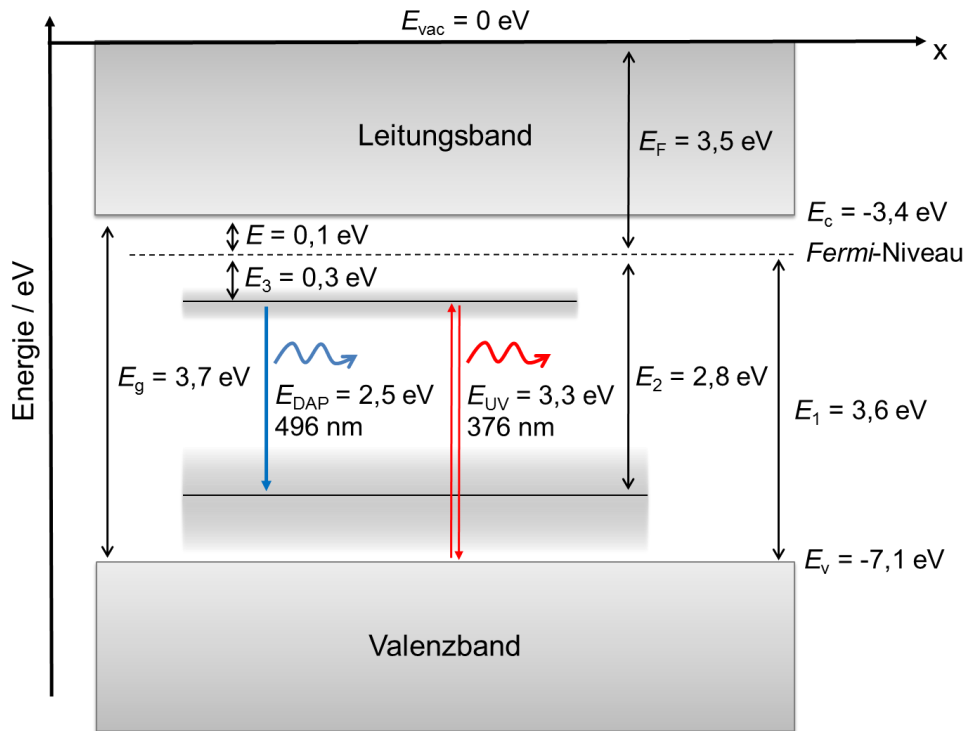


Abbildung 5.78 Schematische Darstellung des Bänderdiagramms der ZnO-Nanopartikel. Die Bandlücke E_g wurde über die Resonanzen der Exzitonen-Absorption abgeschätzt. Aus den UPS-Messungen konnten die Energiewerte E_1 , E_2 und E_3 sowie die Austrittsarbeit E_F bestimmt werden.

Die Photolumineszenz-(PL-) sowie Photolumineszenz-Anregungs-(PLE-)Messungen wurden an ZnO-Dispersionen in Ethanol durchgeführt. Für die Emissionsspektren wird mit monochromatischem Licht mit einer Wellenlänge von 356 nm (3,48 eV) sowie mit einer Wellenlänge von 320 nm (3,88 eV) angeregt. Bei Anregung mit der niedrigeren Energie von 3,48 eV wird die maximale Intensität bei der Emission erreicht. Bei Anregung mit einer Photonenenergie von 3,88 eV ist die Anregungsenergie größer als die Energie der Bandlücke (vergleiche Tabelle 5.36) und die Intensität der Emission verringert sich. Das Maximum der Emission verschiebt sich zudem zu kleineren Wellenlängen. Die Emissionen der Photolumineszenzspektroskopie stimmen gut mit dem Bändermodell überein. Bei der breiten Emissionsbande im sichtbaren Bereich bei etwa 500 nm handelt es sich möglicherweise um die Rekombination von Donator-Akzeptor-Paaren. Die Emission in diesem Bereich soll auf Verunreinigungen oder Defekte an der Oberfläche der Partikel zurückzuführen sein.^[107, 111, 194] Die Absorption im UV-Bereich mit einer schmalen Bande bei etwa 380 nm ist auf Übergänge zwischen Leitungs- und Valenzband aufgrund der Bandlücke zurückzuführen.^[184, 192]

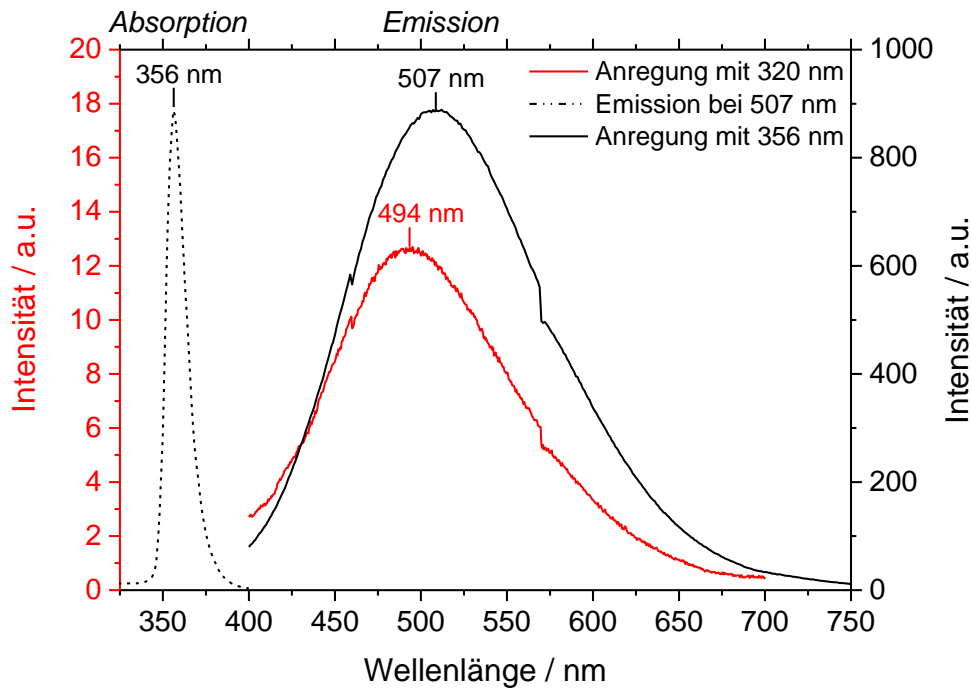


Abbildung 5.79 Photolumineszenz- sowie Photolumineszenz-Anregungs-Spektren der ZnO-Nanopartikel in Dispersion.

Die Ergebnisse aus den Photolumineszenz-Spektren bestätigen das erstellte Bänderdiagramm der ZnO-Nanopartikel. Bei Vergleich der Schichten und der Nanopartikel muss immer bedacht werden, dass die Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie sowie die UV/Vis-Messungen an Schichten durchgeführt wurden, dessen ZnO-Nanopartikel vor Prozessierung gelagert worden sind. Die Untersuchungen an den Dispersionen hingegen wurden an frisch hergestellten Dispersionen durchgeführt. Dies kann zu Unterschieden in den Messergebnissen führen aufgrund eines potentiellen Wachstums oder Agglomeration der Partikel. Zudem müssen die unterschiedlichen Messparameter wie die Umgebung berücksichtigt werden. Die Messungen fanden bei den Dispersionen in Ethanol statt, und bei den ZnO-Schichten in Luft oder im Ultrahochvakuum. Dieses kann ebenso einen Einfluss auf die Verteilung der Besetzung der Defektzustände haben.^[123]

5.2.4 Weiterführende Ergebnisse

Die ZnO-Nanopartikel sollen als Elektroneninjektorschicht (EIL) bzw. Elektronentransportschicht (ETL) in einem Leuchtelement verbaut werden. Diese Untersuchungen wurden in der Nachwuchsforschungsgruppe „Solid State Lighting“ von Frau Dr. Ekaterina Nannen von Herrn Dominik Andrzejewski sowie Frau Svenja Wepfer durchgeführt und sind noch nicht abgeschlossen.

Neben der Bandlücke und der energetischen Lage der Zustandsdichten ist die Beweglichkeit der Elektronen für das elektrische Verhalten des Bauelements von Bedeutung. Durch Untersuchung der ZnO-Schichten im Transistoraufbau konnte eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit der Schichten bestimmt werden. Eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit ist wichtig für die spätere Anwendung in Leuchtelementen.

Die ZnO-Nanopartikel wurden in Quantenpunkt-Leuchtelementen als Hilfsschicht eingebracht. Der schematische Aufbau sowie das zugehörige Bänderdiagramm der verwendeten QD-LEDs mit zusätzlicher ZnO-Schicht, an denen die Untersuchungen durchgeführt wurden, sind in Abbildung 5.80 dargestellt. Die Schichtdicken der ZnO-Schichten wurden in den Quantenpunkt-Leuchtelementen über Variation der verwendeten Konzentrationen der ZnO-Nanopartikel-Dispersionen eingestellt. Es wurde mittels Konfokalmikroskopie gezeigt, dass eine zusätzliche Schicht mit ZnO-Nanopartikeln keinen negativen Einfluss auf die Oberflächenrauheit der Bauelemente hat. Zudem konnte im Vergleich mit Quantenpunkt-Leuchtelementen ohne ZnO-Schicht gezeigt werden, dass Leuchtelemente mit einer Hilfsschicht an Zinkoxid-Nanopartikeln die Leuchtdichte verbessert sowie zu einer Verringerung der Einsatzspannung führt.

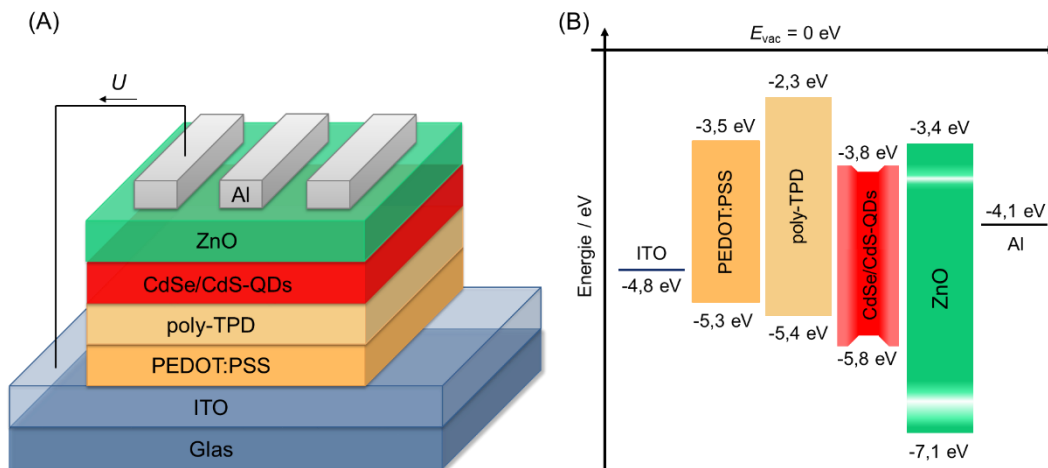


Abbildung 5.80 Schematischer Aufbau der Quantenpunkt-Leuchtelemente mit zusätzlicher ZnO-Hilfsschicht (A) und schematische Darstellung des dazugehörigen Bänderdiagramms (B).

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Themengebiete bearbeitet. Zum einen die Herstellung von anisotropen Edelmetall-Nanopartikeln aus Gold und Silber, zum anderen die Darstellung von Zinkoxid-Nanopartikel für den Einsatz in Quantenpunkt-Leuchtelementen.

Es wurden erfolgreich anisotrope Edelmetall-Nanopartikel hergestellt und umfassend charakterisiert. Es wurden zwei Synthesemethoden gewählt: zum einen die heterogene Nukleation, zum anderen die homogene Nukleation. Die heterogene Nukleation, oder *Seeded-Growth*-Methode, führt dabei zu hundeknochenförmigen Gold-Nanopartikeln mit einer Länge von 70 nm und einem Durchmesser von 35 nm bzw. 47 nm, während die homogene Nukleation, auch als Eintopfsynthese bezeichnet, zu stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikeln mit einer Länge von 19 nm und einem Durchmesser von 7 nm führt. Dabei wurden in beiden Synthesemethoden standardmäßig Silber-Ionen zur Synthese zugesetzt, um die Ausbeute an elongierten Partikel zu erhöhen. Die resultierenden Silber-Anteile waren jedoch sehr unterschiedlich. So betrug der Anteil an Silber in den hundeknochenförmigen Strukturen lediglich 1 mol-%, obwohl 13,8 mol-% in der Synthese eingesetzt wurden. Der detektierte Anteil an Silber in den Stäbchen hingegen betrug 10 mol-%, bei Einsatz von 16,7 mol-% Silber in der Synthese. Laut STEM-Analysen sind die Partikel einkristallin und weisen keine Kern-Schale-Struktur auf, was auf eine Legierung der Stäbchen hindeutet. Mittels XRD-Analyse und *Rietveld*-Verfeinerung konnte die Annahme der Einkristallinität der Partikel bestätigt werden.

Die Partikel zeigen aufgrund ihrer unterschiedlichen Morphologie deutlich unterschiedliche Plasmonenresonanzen. So weist das UV/Vis-Spektrum der knochenförmigen Gold-Nanopartikel drei Plasmonenresonanz-Absorptionen auf, während die stäbchenförmigen Gold/Silber-Nanopartikel die für Gold-Nanostäbchen typischen zwei Plasmonenresonanzen aufweisen. Zudem wurden Fluoreszenz-Aufnahmen der Partikel angefertigt. Während die stäbchenförmigen Partikel zumindest eine geringe Fluoreszenz aufweisen, besitzen die hundeknochenförmigen Partikel keine Fluoreszenz.

Es wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf die Synthesen untersucht. So wurde eine Verdoppelung der Zeit als Faktor eingestuft, der in beiden Synthesemethoden keinen Einfluss auf die Partikelmorphologie hat. Für die hundeknochenförmigen Partikel konnte zudem über UV/Vis-Absorptionsmessungen gezeigt werden, dass bereits zu Beginn der Synthese die Morphologie der Partikel ausgebildet wird. Eine Reduktion der Reaktionstemperatur bei der heterogenen Nukleation von 30 °C auf 25 °C, und damit unter die *Krafft*-Temperatur von CTAB, zeigte ebenfalls einen Einfluss auf die Morphologie der Partikel. So waren die resultierenden Partikel stäbchenförmig mit kurzem Aspektverhältnis anstatt der hundeknochenförmigen Morphologie. Die Variation des Reduktionsmittels von Ascorbinsäure anstelle des Natriumascorbat zeigte einen geringen Einfluss auf die Synthese der stäbchenförmigen Strukturen. Hier ist ein deutlich erhöhter Anteil an sphärischen Partikeln in der Probe gefunden worden bei Verwendung von Ascorbinsäure. Bei Einsatz von CTAN in der Synthese durch Austausch des Bromid-Anions im CTAB gegen das Nitrat-Anion konnten zudem mit beiden Synthesemethoden keine elongierten Partikel gebildet werden. Es wurden nahezu sphärische Nanopartikel gebildet, sodass das Bromid-Anion als essentiell für die Bildung der charakteristischen Morphologie angenommen wird. Zudem wurden für beide Synthesemethoden die Silber-Mengen in den Synthesen variiert. Beide Synthesen haben gemeinsam, dass bei einer Synthese ohne Silber-Zusatz vorwiegend sphärische Partikel gebildet wurden, und ein deutlicher Unterschied zu den Morphologien mit Silber-Zusatz erkennbar ist. Bei Erhöhung der Silber-Menge wurde für die Synthese mittels heterogener Nukleation bereits ab einem zugesetzten Silber-Anteil von 30 mol-% eine deutliche Änderung der Partikelmorphologie beobachtet. Zudem wurden die Partikel kleiner und es wurden vermehrt sphärische Partikel gebildet, während in der Standard-Synthese keiner sphärischen Partikel vorhanden waren. Anders stellt sich die Synthese mittels homogener Nukleation dar. Hier fand keine Änderung der Partikelmorphologie sowie der -größe statt. Lediglich der Anteil an sphärischen Partikeln änderte sich in Abhängigkeit des Silber-Anteils in der Synthese, wobei hier kein Trend erkennbar ist. Als optimaler Silber-Anteil wurde hier ein Anteil von 30 mol-% bestimmt, wobei in dieser Synthese auch der größte Silber-Anteil in der Probe von 17 mol-% detektiert wurde. Aufgrund der Untersuchungen wird der Silberzusatz als wichtig für die Synthese angesehen. Ob jedoch durch Silberzusatz in der Synthese die Verstärkung der CTAB-Affinität zu bestimmten Kristallflächen erhöht wird kann nicht geklärt werden. Die weiteren Ergebnisse der unterschiedlichen Synthesemethoden deuten zudem daraufhin, dass CTAB als *capping agent* wirkt, und nicht als Templat. Zum einen deutet die

Morphologie der hundeknochenförmigen Stäbchen daraufhin, zum anderen ist die verwendete Konzentration von CTAB zu gering um stäbchenförmige Mizellen auszubilden. Der Wachstumsmechanismus könnte auf einem Reißverschlussmechanismus beruhen, bei dem CTAB eine Doppelschicht auf den Partikeln ausbildet.

Im zweiten Teil der Arbeit konnten erfolgreich Zinkoxid-Nanopartikel in einer wasserfreien Synthese hergestellt werden. Die Partikel sind sphärisch und weisen eine enge Größenverteilung mit einer durchschnittlichen Größe von 3,4 nm auf. Zudem konnte bewiesen werden, dass eine Stabilisierung der Partikel mit Acetat vorliegt. Anhand von STEM-Aufnahmen sowie mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie konnte eine hohe Kristallinität sowie eine Einkristallinität der Partikel bestätigt werden. Damit erfüllen die Partikel die Anforderungen, um als Hilfsschicht in Quantenpunkt-Leuchtelementen getestet zu werden.

Die Nanopartikel wurden hinsichtlich ihrer Schichteigenschaften untersucht. Dazu wurden die ZnO-Nanopartikel-Schichten nach einem bestimmten Protokoll prozessiert. Die resultierenden Schichtdicken wurden in Abhängigkeit der Konzentration untersucht, und es ist eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration vorhanden. Zudem wurde die Bandstruktur durch Analyse der optischen sowie elektronischen Eigenschaften der Zinkoxid-Nanopartikel untersucht, um ein vollständiges Bänderdiagramm erstellen zu können. Es wurden unter anderem die Valenzbandkante, die Austrittsarbeit sowie vorliegende Defekte in den Nanopartikeln bestimmt. Die Bandlücke der Nanopartikel wurde über drei unterschiedliche Methoden abgeschätzt. Die Berechnung der Bandlückenenergie erfolgte über das effektive Masse-Modell. Zwei weitere Abschätzungen der Bandlücke wurden über UV/Vis-Analyse durchgeführt, zum einen über die UV-Absorptionskante, zum anderen über die Exzitonen-Absorption. Die Bandlücke der ZnO-Nanopartikel wurde zu 3,7 eV bestimmt. Die ZnO-Nanopartikel wurden in Dispersion sowie als prozessierte Schicht umfassend charakterisiert und sollen in weiteren Untersuchungen als Zusatzschicht in QD-LEDs als Elektroneninjectionsschicht (EIL) und als Elektronentransportschicht (ETL) dienen.

7 Summary

In this thesis, two different subjects were covered: First, the synthesis of anisotropic nanoparticles of gold and silver, and second, the synthesis of zinc oxide nanoparticles for the assembly in quantum dot light emitting devices (QD-LEDs).

It was possible to synthesize anisotropic noble metal nanoparticles. Two different methods were chosen for the synthesis, i.e. a heterogeneous nucleation and a homogeneous nucleation. The heterogeneous nucleation (a seeded-growth-method) led to dog bone-shaped gold nanoparticles with a length of 70 nm and a diameter of 35 nm and 47 nm. The homogeneous nucleation (an one-pot synthesis) led to rod-like gold/silver nanoparticles with a length of 19 nm and a diameter of 7 nm. It was observed in both methods that the increase of the amount of added silver to the reaction mixture led to a higher yield of elongated particles. However, the proportion of silver amount in the nanoparticles was different from that in the reaction mixture. The amount of silver in the dog bone-shaped nanoparticles was about 1 mol%, although 13.8 mol% were present in the reaction mixture. The amount of silver in the rod-like nanoparticles was about 10 mol% with 16.7 mol% in the reaction mixture. STEM analyses showed single-crystalline particles without a core-shell-structure. These results were confirmed by X-ray powder diffraction analysis and *Rietveld* refinement. This indicates an alloy of gold and silver in the particles.

The particles showed different plasmon resonances because of their different morphologies. The UV/Vis-spectrum of the dog bone-shaped gold nanoparticles showed three absorption bands due to the localized surface plasmon resonance, but the rod-like gold/silver nanoparticles showed only two absorption bands. The rod-like particles showed a weak fluorescence whereas the dog bone-shaped particles exhibited no fluorescence.

The influence of different reaction parameters on the resulting particles was studied. An increasing reaction time had no influence on particles properties. By UV/Vis spectroscopy, it was shown that the shape of the dog bone-shaped gold nanoparticles was initiated at the beginning of the synthesis. A reduction of the reaction temperature from 30 °C to 25 °C showed an influence on the particle morphology with the heterogeneous nucleation method. Notably, at 25 °C the surfactant CTAB in water is present below the *Krafft* temperature. The resulting particles were rod-like with short

aspect ratios instead of the dog bone morphology. A variation of the reducing agent had only a small influence on the rod-like particles. The amount of spherical particles was higher with ascorbic acid instead of sodium ascorbate. The surfactant CTAB was replaced by CTAN by a substituting of the bromide anion for nitrate to avoid the formation of insoluble AgBr. However, with both synthesis methods, no elongated particles could be synthesized with CTAN. The particles were almost spherical, therefore it was concluded that the bromide ion in the stabilizing reagent is crucial for a synthesis with defined morphology. Finally, the concentration of silver in both synthesis methods was varied. Without silver, mostly spherical particles were formed. There was a clear difference between the syntheses in the presence of silver and without it. By adding more silver than in the standard procedure, an influence on the morphology of the resulting particles at 30 mol% silver was observed for the seeded-growth method. The particles became smaller and the proportion of spherical particles increased. In the standard procedure of the heterogeneous nucleation, no spherical particles were found. Additionally, there was no influence of the amount of silver on the resulting particle morphology and size in the homogeneous nucleation synthesis. Only the amount of spherical particles changed with the amount of silver, but there was no clear trend. An ideal proportion of silver of 30 mol% was identified. In this case, the proportion of silver in the resulting particles was 17 mol%. Clearly, the amount of silver in the synthesis plays an important role. The results indicate that CTAB functions as a capping agent and not as a template. The growth mechanism may depend on a zipping mechanism by forming a double layer of CTAB on the particle surface.

The second part of this thesis covers the synthesis of zinc oxide nanoparticles in a water-free system. The resulting particles had a spherical morphology and particles size distribution with a diameter of 3.4 nm. Furthermore, it was shown that the particles are stabilized with acetate. A high crystallinity of the particles was confirmed by STEM-images and X-ray powder diffraction. The particles met all requirements to test them as a supporting layer in quantum dot light emitting diodes (QD-LED).

The particles were characterized with respect to their layer-forming properties. The resulting layer thickness depended on the particle concentration in the dispersion. A linear dependence was found. In addition, the band structure was analysed by measuring the optical and the electronic properties of the zinc oxide nanoparticles. It was possible to generate a complete band structure diagram of the nanoparticles. For this, the valence band edge, the work function and the defects of the nanoparticles were studied. The band gap of the nanoparticles was estimated by three different

methods. The calculation of the band gap was done by the effective mass model. Two other possibilities are offered by UV/Vis spectroscopy, namely, measuring the UV absorption edge and estimating the band gap by exciton absorption. Using all these methods, the band gap of ZnO nanoparticles was estimated to 3.7 eV. The ZnO nanoparticles were completely characterized in dispersion and also processed as layer. The nanoparticles are implemented as supporting layer in QD-LEDs where they serve as electron injection layer (EIL) and as electron transport layer (ETL).

8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Goesmann und C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1402-1437.
- [2] P. Ottersbach, C. Schmitz, J. Averdung, L. Heinrich und A. Gutsch, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 54-59.
- [3] G. Schmid, *Chem. unserer Zeit* **2005**, 39, 8-15.
- [4] J. Behari, **2010**.
- [5] N. Li, P. Zhao und D. Astruc, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 1784-1818.
- [6] R. Dastjerdi und M. Montazer, *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **2010**, 79, 5-18.
- [7] *Winzige Riesen in unserem Alltag*, Bundesministerium für Bildung und Forschung, Bonn, **2016**.
- [8] D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel und C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3280-3294.
- [9] B. Nowack, H. F. Krug und M. Height, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 1177-1183.
- [10] K. Boese, *Dtsch. Z. Chir.* **1921**, 163, 62-84.
- [11] S. W. P. Wijnhoven, W. J. G. M. Peijnenburg, C. A. Herberts, W. I. Hagens, A. G. Oomen, E. H. W. Heugens, B. Roszek, J. Bisschops, I. Gosens, D. Van De Meent, S. Dekkers, W. H. De Jong, M. van Zijverden, A. J. A. M. Sips und R. E. Geertsma, *Nanotoxicology* **2009**, 3, 109-138.
- [12] J. Farkas, H. Peter, P. Christian, J. A. Gallego Urrea, M. Hassellöv, J. Tuoriniemi, S. Gustafsson, E. Olsson, K. Hylland und K. V. Thomas, *Environ. Int.* **2011**, 37, 1057-1062.
- [13] N. M. van Os, J. R. Haak und L. A. M. Ruper, *Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, **1993**.
- [14] T. W. Davey, W. A. Ducker, A. R. Hayman und J. Simpson, *Langmuir* **1998**, 14, 3210-3213.
- [15] B. Nikoobakht und M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1957-1962.
- [16] N. R. Jana, L. Gearheart und C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4065-4067.
- [17] K. Park, L. F. Drummy, R. C. Wadams, H. Koerner, D. Nepal, L. Fabris und R. A. Vaia, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 555-563.
- [18] J. Donauer und J. Schimmelpfeng, *Biol. Unserer Zeit* **2012**, 42, 396-404.
- [19] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi und V. Bulovic, *Nat. Photon.* **2013**, 7, 13-23.
- [20] B. S. Mashford, M. Stevenson, Z. Popovic, C. Hamilton, Z. Zhou, C. Breen, J. Steckel, V. Bulovic, M. Bawendi, S. Coe-Sullivan und P. T. Kazlas, *Nat. Photon.* **2013**, 7, 407-412.
- [21] J. Kwak, W. K. Bae, D. Lee, I. Park, J. Lim, M. Park, H. Cho, H. Woo, D. Y. Yoon, K. Char, S. Lee und C. Lee, *Nano Lett.* **2012**, 12, 2362-2366.
- [22] B. S. Mashford, T.-L. Nguyen, G. J. Wilson und P. Mulvaney, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 167-172.
- [23] X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang und X. Peng, *Nature* **2014**, 515, 96-99.
- [24] T. Hofmann, *Chem. Unserer Zeit* **2004**, 38, 24-35.
- [25] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer, Berlin, **2002**.
- [26] G. Wedler, *Lehrbuch der Pysikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

- [27] J. Hüttermann, A. Trautwein und U. Kreibig, *Physik für Mediziner, Biologen, Pharmazeuten*, Walter de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [28] R. Zsigmondy, *Colloid Polym. Sci.* **1906**, 1, 141-142.
- [29] P. W. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley VCH, Weinheim, **2006**.
- [30] *Nanoparticles: from theory to application*, Ed. G. Schmid, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [31] S. Barcikowski, A. Hahn, A. V. Kabashin und B. N. Chichkov, *Appl. Phys. A* **2007**, 87, 47-55.
- [32] S. Breitung-Faes und A. Kwade, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, 79, 241-248.
- [33] V. K. LaMer und R. H. Dinegar, *JACS* **1950**, 72, 4847-4854.
- [34] F. Fievet, J. P. Lagier und M. Figlarz, *MRS Bull.* **1989**, 14, 29-34.
- [35] J. Lauter, *Mathematik - Formelsammlung*, Cornelsen, Berlin, **2002**.
- [36] P. Ayyub, V. R. Palkar, S. Chattopadhyay und M. Multani, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 6135-6138.
- [37] D. Mahl in *Synthese, Löslichkeit und Stabilität von Gold-Nanopartikeln in biologischen Medien*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2011**.
- [38] www.malvern.com, Malvern Instruments, **03.07.2016**.
- [39] Malvern, *Zetasizer Nano Series User Manual*, Malvern Instruments Ltd., **2004**.
- [40] *Colloid science: principles, methods and applications*, Ed. T. Cosgrove, Wiley, Chichester, **2010**.
- [41] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, 147, 145-181.
- [42] P. P. Edwards und J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5480-5486.
- [43] T. Graham, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1861**, 151, 183-224.
- [44] S. Eustis und M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 209-217.
- [45] S. Petersen und S. Barcikowski, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1167-1172.
- [46] J. Turkevich, P. Stevenson und J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 58.
- [47] M.-C. Daniel und D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293-346.
- [48] M. A. Uppal, A. Kafizas, T. H. Lim und I. P. Parkin, *New J. Chem.* **2010**, 34, 1401-1407.
- [49] S. Kumar, K. S. Gandhi und R. Kumar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 3128-3136.
- [50] J. Polte, T. T. Ahner, F. Delissen, S. Sokolov, F. Emmerling, A. F. Thünemann und R. Kraehnert, *JACS* **2010**, 132, 1296-1301.
- [51] X. Huang, H. Wu, X. Liao und B. Shi, *Green Chem.* **2010**, 12, 395-399.
- [52] D. Mahl, J. Diendorf, S. Ristig, C. Greulich, Z.-A. Li, M. Farle, M. Köller und M. Epple, *J. Nanopart. Res.* **2012**, 14, 1-13.
- [53] H. Mühlpfordt, *Experientia* **1982**, 38, 1127-1128.
- [54] L. Shang, N. Azadfar, F. Stockmar, W. Send, V. Trouillet, M. Bruns, D. Gerthsen und G. U. Nienhaus, *Small* **2011**, 7, 2614-2620.
- [55] M. Brust und C. J. Kiely, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **2002**, 202, 175-186.
- [56] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin und R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801-802.
- [57] T. K. Sau, A. Pal, N. R. Jana, Z. L. Wang und T. Pal, *J. Nanopart. Res.* **2001**, 3, 257-261.
- [58] S. D. Perrault und W. C. W. Chan, *JACS* **2009**, 131, 17042-17043.
- [59] D. G. Duff, A. Baiker und P. P. Edwards, *Langmuir* **1993**, 9, 2301-2309.
- [60] K. V. Sarathy, G. U. Kulkarni und C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1997**, 537-538.
- [61] X. Liu, M. Atwater, J. Wang und Q. Huo, *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **2007**, 58, 3-7.
- [62] S. Ristig, D. Kozlova, W. Meyer-Zaika und M. Epple, *J. Mater. Chem. B* **2014**, 2, 7887-7895.

- [63] J. M. Abad, S. F. L. Mertens, M. Pita, V. M. Fernández und D. J. Schiffrin, *JACS* **2005**, *127*, 5689-5694.
- [64] N. R. Jana, L. Gearheart und C. J. Murphy, *Langmuir* **2001**, *17*, 6782-6786.
- [65] P. K. Khanna, N. Singh, D. Kulkarni, S. Deshmukh, S. Charan und P. V. Adhyapak, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 3366-3370.
- [66] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang und S. Ding, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *94*, 449-453.
- [67] C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina und M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **1992**, *100*, 272-280.
- [68] C. J. Murphy und N. R. Jana, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 80-82.
- [69] U. Nickel, A. zu Castell, K. Pöpl und S. Schneider, *Langmuir* **2000**, *16*, 9087-9091.
- [70] P. K. Khanna, N. Singh, S. Charan, V. V. V. S. Subbarao, R. Gokhale und U. P. Mulik, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *93*, 117-121.
- [71] M. Takesue, T. Tomura, M. Yamada, K. Hata, S. Kuwamoto und T. Yonezawa, *JACS* **2011**, *133*, 14164-14167.
- [72] F. Mafunè, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow und H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9111-9117.
- [73] H. Nagasawa, M. Maruyama, T. Komatsu, S. Isoda und T. Kobayashi, *Phys. Status Solidi (a)* **2002**, *191*, 67-76.
- [74] J. C. Hulteen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen und R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3854-3863.
- [75] X. Zhang, E. M. Hicks, J. Zhao, G. C. Schatz und R. P. Van Duyne, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1503-1507.
- [76] U. Backman, J. K. Jokiniemi, A. Auvinen und K. E. J. Lehtinen, *J. Nanopart. Res.* **2002**, *4*, 325-335.
- [77] G. A. Sotiriou, C. O. Blattmann und S. E. Pratsinis, *MRS OPL* **2013**, *1509*.
- [78] S. Panigrahi, S. Praharaj, S. Basu, S. K. Ghosh, S. Jana, S. Pande, T. Vo-Dinh, H. Jiang und T. Pal, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13436-13444.
- [79] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers und Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 454-463.
- [80] T. K. Sau und C. J. Murphy, *JACS* **2004**, *126*, 8648-8649.
- [81] K. Okitsu, K. Sharyo und R. Nishimura, *Langmuir* **2009**, *25*, 7786-7790.
- [82] N. R. Jana, *Small* **2005**, *1*, 875-882.
- [83] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi und T. Li, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13857-13870.
- [84] D. O. Yener, J. Sindel, C. A. Randall und J. H. Adair, *Langmuir* **2002**, *18*, 8692-8699.
- [85] E. Hao, K. L. Kelly, J. T. Hupp und G. C. Schatz, *JACS* **2002**, *124*, 15182-15183.
- [86] Y. Sun und Y. Xia, *Analyst* **2003**, *128*, 686-691.
- [87] Y. Chen, X. Gu, C.-G. Nie, Z.-Y. Jiang, Z.-X. Xie und C.-J. Lin, *Chem. Commun.* **2005**, 4181-4183.
- [88] S. E. Skrabalak, L. Au, X. Li und Y. Xia, *Nat. Protocols* **2007**, *2*, 2182-2190.
- [89] J. Zhang, M. R. Langille, M. L. Personick, K. Zhang, S. Li und C. A. Mirkin, *JACS* **2010**, *132*, 14012-14014.
- [90] B. J. Wiley, Y. Xiong, Z.-Y. Li, Y. Yin und Y. Xia, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 765-768.
- [91] S. Lee, K. M. Mayer und J. H. Hafner, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 4450-4455.
- [92] C. Xue und C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2082-2084.
- [93] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim und S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60-103.
- [94] A. R. Tao, S. Habas und P. Yang, *Small* **2008**, *4*, 310-325.
- [95] V. A. Lubarda, *Mech. Mater.* **2003**, *35*, 53-68.
- [96] F. Calvo, *Nanoparticles: from fundamentals to emergent applications*, Newnes, **2013**.
- [97] C. Dahmen in *Optische und strukturelle Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln*, Technische Hochschule Aachen, **2006**.

- [98] N. R. Jana, L. Gearheart, S. O. Obare und C. J. Murphy, *Langmuir* **2002**, *18*, 922-927.
- [99] S. Link, M. B. Mohamed und M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3073-3077.
- [100] C. Noguez, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3806-3819.
- [101] F. Aussenegg und H. Dittlbacher, *Phys. Unserer Zeit* **2006**, *37*, 220-226.
- [102] G. Mie, *Annalen der Physik* **1908**, *330*, 377-445.
- [103] J. Lv, S. Zhang, L. Luo, W. Han, J. Zhang, K. Yang und P. Christie, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 7215-7221.
- [104] E. A. Meulenkaamp, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5566-5572.
- [105] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang und R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9505-9516.
- [106] K. Kwak, K. Cho und S. Kim, *Phys. Status Solidi (c)* **2014**, *11*, 234-237.
- [107] A. B. Djurišić, A. M. C. Ng und X. Y. Chen, *Prog. Quant. Electron.* **2010**, *34*, 191-259.
- [108] H. Morkoç und Ü. Özgür, *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [109] E. Riedel und C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [110] C. Pacholski, A. Kornowski und H. Weller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1234-1237.
- [111] S. Monticone, R. Tufeu und Kanaev, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2854-2862.
- [112] Z. Hu, G. Oskam und P. C. Searson, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263*, 454-460.
- [113] Y. Lv, W. Xiao, W. Li, J. Xue und J. Ding, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 175702.
- [114] X. Tang, E. S. G. Choo, L. Li, J. Ding und J. Xue, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3383-3388.
- [115] L. Spanhel und M. A. Anderson, *JACS* **1991**, *113*, 2826-2833.
- [116] M. Haase, H. Weller und A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 482-487.
- [117] J. H. Jun, B. Park, K. Cho und S. Kim, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 505201.
- [118] D. W. Bahnemann, C. Kormann und M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3789-3798.
- [119] M. Vafaei und M. S. Ghamsari, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 3265-3268.
- [120] M. Gusatti, J. d. A. do Rosário, C. E. M. de Campos, N. C. Kunhen, E. U. de Carvalho, H. G. Riella und A. M. Bernardin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 4348-4351.
- [121] M. Fox, *Optische Eigenschaften von Festkörpern.*, Oldenburg, München, **2012**.
- [122] Q. Ou, T. Matsuda, M. Mesko, A. Ogino und M. Nagatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 389.
- [123] P. Felbier, J. Yang, J. Theis, R. W. Liptak, A. Wagner, A. Lorke, G. Bacher und U. Kortshagen, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1962-1962.
- [124] J. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z. Ye, Y. Zeng, Y. Zhang und L. Zhu, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 83705-83705.
- [125] M. D. Lumb, *Luminescence spectroscopy*, Acad. Press, London, **1978**.
- [126] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2011**.
- [127] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell und D. A. Lightner, *Spektroskopie*, Pearson Deutschland GmbH, München, **2012**.
- [128] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [129] M. Otto, *Analytische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
- [130] B. Welz, *Atomabsorptionsspektrometrie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1983**.
- [131] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, WILEY-VCH Weinheim, **2008**.
- [132] B. Riedel, *Effizienzsteigerung in organischen Leuchtdioden*, KIT Scientific Publishing, **2011**.

- [133] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science+Business Media, LLC, Boston, MA, **2006**.
- [134] P. Gründler, *Chemische Sensoren: eine Einführung für Naturwissenschaftler und Ingenieure*, Springer, Berlin, **2004**.
- [135] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*, Springer, Berlin, **2003**.
- [136] H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer, Berlin [u.a.], **2006**.
- [137] M. Mulisch und U. Welsch, *Romeis Mikroskopische Technik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**.
- [138] S. Sepeur, *Nanotechnologie*, Vincents Network GmbH & Co. KG, Hamburg, **2008**.
- [139] R. Gruehn und R. Roß, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, 21, 194-206.
- [140] P. Nellist und S. Pennycook, *Adv. Imag. Electr. Phys.* **2000**, 113, 147-203.
- [141] R. H. Webb, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, 59, 427.
- [142] H. Konschak in *Bedienungsanleitung µsurf Custom*, Nanofocus, **2012**.
- [143] G. Kutz und A. Wolff, *Pharmazeutische Produkte und Verfahren*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [144] J. Hallbach, *Klinische Chemie und Hämatologie für den Einstieg*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2006**.
- [145] C. M. Keck und R. H. Müller, *Moderne Pharmazeutische Technologie*, Berlin, **2009**.
- [146] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2011**.
- [147] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken und G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [148] H. P. Klug und L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, Wiley, New York, **1974**.
- [149] U. Holzwarth und N. Gibson, *Nat. Nano* **2011**, 6, 534-534.
- [150] R. Allmann und A. Kern, *Röntgen-Pulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*, Springer-Verlag, **2013**.
- [151] G. Schwedt, *Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [152] T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1805**, 95, 65-87.
- [153] D. K. Owens und R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, 13, 1741-1747.
- [154] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [155] K.-S. Lee und M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19220-19225.
- [156] S. Eustis und M. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16350-16356.
- [157] N. R. Jana, L. Gearheart und C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1389.
- [158] X. Xu und M. B. Cortie, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 2170-2176.
- [159] D. A. Zweifel und A. Wei, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4256-4261.
- [160] S. Ristig, O. Prymak, K. Loza, M. Gocyla, W. Meyer-Zaika, M. Heggen, D. Raabe und M. Epple, *J. Mat. Chem. B* **2015**, 3, 4654-4662.
- [161] A. R. Denton und N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 3161-3164.
- [162] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 257-264.
- [163] M. B. Mohamed, V. Volkov, S. Link und M. A. El-Sayed, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 317, 517-523.
- [164] B. D. Busbee, S. O. Obare und C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 414-416.
- [165] T. K. Sau und C. J. Murphy, *Langmuir* **2004**, 20, 6414-6420.
- [166] C. Wang, T. Wang, Z. Ma und Z. Su, *Nanotechnology* **2005**, 16, 2555.
- [167] L. Gou und C. J. Murphy, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3668-3672.
- [168] N. R. Jana, L. Gearheart und C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1389-1393.
- [169] J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, S. Carnie, D. Y. C. Chan und P. Mulvaney, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 571-579.

- [170] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán und P. Mulvaney, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870-1901.
- [171] D. K. Smith, N. R. Miller und B. A. Korgel, *Langmuir* **2009**, *25*, 9518-9524.
- [172] C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy und S. Mann, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1765-1770.
- [173] S. R. Jackson, J. R. McBride, S. J. Rosenthal und D. W. Wright, *JACS* **2014**, *136*, 5261-5263.
- [174] P. Ekwall, L. Mandell und P. Solyom, *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, *35*, 519-528.
- [175] C. Vautier-Giongo und B. L. Bales, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5398-5403.
- [176] F. Reiss-Husson und V. Luzzati, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3504-3511.
- [177] J. Gao, C. M. Bender und C. J. Murphy, *Langmuir* **2003**, *19*, 9065-9070.
- [178] Y. Niidome, Y. Nakamura, K. Honda, Y. Akiyama, K. Nishioka, H. Kawasaki und N. Nakashima, *Chem. Commun.* **2009**, 1754-1756.
- [179] Y. Xiong, H. Cai, B. J. Wiley, J. Wang, M. J. Kim und Y. Xia, *JACS* **2007**, *129*, 3665-3675.
- [180] J. Huang, Y. Zhu, C. Liu, Y. Zhao, Z. Liu, M. N. Hedhili, A. Fratalocchi und Y. Han, *Small* **2015**, *11*, 5214-5221.
- [181] S. C. Abrahams und J. L. Bernstein, *Act. Cryst. B* **1969**, *25*, 1233-1236.
- [182] V. Perebeinos, S.-W. Chan und F. Zhang, *Solid State Commun.* **2002**, *123*, 295-297.
- [183] M. Vaseem, A. Umar und Y.-B. Hahn in *ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications*, Eds.: A. Umar und Y.-B. Hahn, **2010**.
- [184] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann und J. Geurts, *Zinc Oxide - From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer Series in Materials Science, Berlin Heidelberg, **2010**.
- [185] S. Bubel in *Feldeffekttransistoren aus nanopartikulärem Zinkoxid.*, Darmstadt, Darmstadt, **2009**.
- [186] E. Nannen in *All-inorganic white light emitting devices based on ZnO nanocrystals*, Universität Duisburg-Essen, **2012**.
- [187] *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Eds.: C. Jagadish und S. J. Pearton, Elsevier, **2006**.
- [188] L. Brus, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2555-2560.
- [189] B. Enright und D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1027-1035.
- [190] L. Spanhel, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *39*, 7-24.
- [191] Y.-S. Fu, X.-W. Du, S. A. Kulinich, J.-S. Qiu, W.-J. Qin, R. Li, J. Sun und J. Liu, *JACS* **2007**, *129*, 16029-16033.
- [192] L. Zhang, L. Yin, C. Wang, N. lun, Y. Qi und D. Xiang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9651-9658.
- [193] J. D. Dow und D. Redfield, *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 594-610.
- [194] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh und A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1715-1723.

9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie (engl. <i>atomic absorption spectrometry</i>)
CCD	engl. <i>charge coupled device</i>
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CTAN	Cetyltrimethylammoniumnitrat
DLS	Dynamische Lichtstreuung (engl. <i>dynamic light scattering</i>)
DLVO	Theorie nach <i>Derjagin, Landau, Verwey</i> und <i>Overbeek</i>
EA	Elementaranalyse
EDA	energiedispersive Röntgenanalyse
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse (engl. <i>energy dispersive X-ray analysis</i>)
EIL	Elektroneninjectionsschicht, engl. <i>electron injection layer</i>
EL	Elektrolumineszenz
EQE	Externe Quanteneffizienz
ETL	Elektronentransportschicht, engl. <i>electron transport layer</i>
fcc	Kubisch flächenzentriert, engl. <i>face centered cubic</i>
HIL	Lochinjektionsschicht, engl. <i>hole injection layer</i>
HOMO	engl. <i>highest occupied molecule orbital</i>
HSAB	engl. <i>Hard and Soft Acid and Bases</i>
HTL	Lochtransportschicht, engl. <i>hole transport layer</i>
IC	Innere Konversion, engl. <i>internal conversion</i>
IR	Infrarot
ISC	engl. <i>intersystem crossing</i>
ITO	Indiumzinnoxid, engl. <i>indium tin oxide</i>
LED	Leuchtdiode, engl. <i>light-emitting diode</i>
LSPR	Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz, engl. <i>localized surface plasmon resonance</i>

OLED	Organische Leuchtdiode, engl. <i>organic light-emitting diode</i>
PDI	Polydispersitätsindex
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PES	Photoelektronen Spektroskopie, engl. <i>photoelectron spectroscopy</i>
PL	Photolumineszenz, engl. <i>photoluminescence</i>
poly-TPD	poly[N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin]
PSS	Polystyrolsulfonat
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Poly(<i>N</i> -vinylpyrrolidon)
QD-LED	Quantenpunkt Leuchtelement, engl. <i>quantum dot light emitting device</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung, engl. <i>small-angle X-Ray scattering</i>
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie, engl. <i>scanning transmission electron microscopy</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THPC	<i>Tetrakis</i> (hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid
upm	Umdrehungen pro Minute
UPS	Ultraviolettphotoelektronen Spektroskopie, engl. <i>ultraviolet photoelectron spectroscopy</i>
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar (engl. <i>visible</i>)
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie, engl. <i>near-edge X-Ray absorption fine structure</i>
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie

9.2 Übersicht über Chemikalien und Laborgeräte

Tabelle 9.1 Übersicht über die verwendeten Chemikalien sowie deren Hersteller und Reinheit.

Chemikalie	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Lithiumhydroxid-Anhydrat	LiOH	Sigma Aldrich	≥98 %
Zinkacetat-Anhydrat	(CH ₃ COO) ₂ Zn	Sigma Aldrich	99,99 %
Ethanol, absolut	CH ₃ CH ₂ OH	Fisher Scientific	
n-Hexan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	Sigma Aldrich	≥97 %
Cetyltrimethylammoniumbromid	C ₁₉ H ₄₂ NBr	Sigma Aldrich	≥99 %
L(+)-Ascorbinsäure Natriumsalz, Natriumascorbat	C ₆ H ₇ NaO ₆	Sigma Aldrich	≥99 %
L(+)-Ascorbinsäure	C ₆ H ₈ O ₆	Roth	≥99 %
Silbernitrat	AgNO ₃	Roth	≥99 %
Natriumborhydrid	NaBH ₄	Roth	≥97 %

Tabelle 9.2 Übersicht über die verwendeten Analysen- und Laborgeräte.

Gerät	Hersteller
Ultrazentrifuge	Thermo Electron Sorvall WX Ultra Serie
Rotor der Ultrazentrifuge	Beckman Type 70 Ti
Laborzentrifugen	Hettich Rotofix 32 A
	ThermoScientific Heraeus Multifuge X1R
Waage	KERN ABS 220-4N
Ultraschallbad	Bandelin Sonorex
Vortex	VWR VV3

9.3 Publikationsliste

Publikationen

S. Daumann, D. Andrzejewski, M. Di Marcantonio, U. Hagemann, S. Wepfer, F. Vollkommer, G. Bacher, M. Eppele and E. Nannen, "*Water-free synthesis of ZnO quantum dots for application as electron injection layer in light-emitting electrochemical cells*", eingereicht.

S. Berger, K. Wallat, M. Gepp, R. Le Harzic, F. Stracke, H. Zimmermann, M. Eppele, „*Alginate-Hydrogele, beschichtet mit Calciumphosphat-Nanopartikeln durch elektrophoretische Abscheidung*“, BioNanoMaterials **2015**, 16, S. 102-103.

K. Wallat, M. Gepp, S. Berger, R. Le Harzic, J.C. Neubauer, H. Zimmermann, F. Stracke, M. Eppele, „*Nanoparticle loaded-bioactive hydrogels*“ in K. König, A. Ostendorf (Eds.), „*Optically Induced Nanostructures, Biomedical and Technical Applications*“, deGruyter, Berlin, **2015**, ISBN 978-3-1-038350-8, S. 217-238.

S. Berger, K. Wallat, M. Eppele, „*Elektrophoretische Abscheidung von bioaktiven Calciumphosphat-Nanopartikeln*“, BioNanoMaterials **2013**, 14, S. 193.

Konferenzbeiträge

S. Daumann, K. Wallat, M. Gepp, R. Le Harzic, F. Stracke, H. Zimmermann, M. Eppele, „*Alginate hydrogels, coated with calcium phosphate nanoparticles*“, Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Biomaterialien, Freiburg, Deutschland, November 2015. (Poster + Vortrag)

S. Daumann, K. Wallat, M. Gepp, R. Le Harzic, H. Zimmermann, F. Stracke, M. Eppele, „*Alginate hydrogels, coated with calcium phosphate nanoparticles by an electrophoretic deposition method*“, 27th European Conference on Biomaterials, Krakow, Poland, August – September 2015. (Vortrag)

S. Berger, K. Wallat, M. Eppele, „*Elektrophoretische Abscheidung von bioaktiven Calciumphosphat-Nanopartikeln*“, Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Biomaterialien, Erlangen, Deutschland, September 2013. (Poster)

9.4 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Synthese und Charakterisierung von Nanopartikeln:
Anisotrope Edelmetall-Nanopartikel und Zinkoxid-Nanopartikel“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet zu haben.

Ferner erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit in dieser oder einer ähnlichen Form bei keiner anderen Fakultät eingereicht habe.

Essen, im Oktober 2016

Sabrina Daumann

9.5 Lebenslauf

Aus Datenschutzgründen ist der Lebenslauf in der elektronischen Version der Dissertation nicht enthalten.

9.6 Danksagung

Auch wenn ich die Arbeit allein schreiben musste, waren an dem guten Gelingen dieser Arbeit viele Menschen beteiligt. Daher möchte an dieser Stellen diesen Menschen danken, die mich nicht nur im Rahmen dieser Arbeit unterstützt haben, sondern mir auch geholfen haben, mich zu dem Menschen zu entwickeln, der ich nun bin.

Als erstes möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Matthias Eppe für die Hilfestellung und die tolle Betreuung während der Arbeit danken. Vielen Dank auch für das Vertrauen in meine Fähigkeiten, und für die Überlassung der beiden Themen. Zudem bin ich sehr dankbar für die Möglichkeit, an unterschiedlichen Tagungen sowie an vielen Auslandsaufenthalten teilnehmen zu können.

Dann möchte ich natürlich Herrn Prof. Dr. Christian Mayer für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Der Firma Evonik Industries danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen eines 3-jährigen Stipendiums für mein Promotionsvorhaben.

Danke sagen möchte ich auch der Arbeitsgruppe um Frau Dr. Ekaterina Nannen, insbesondere Herrn Dominik Andrzejewski sowie Frau Svenja Wepfer, für die Zusammenarbeit an dem Thema der ZnO-Nanopartikel als Hilfsschicht in LEDs. Vielen Dank auch für die Anfertigung der zahlreichen Messungen. Herrn Andrzejewski durfte ich im Bereich der nasschemischen Synthese der ZnO-Nanopartikel im Rahmen seiner Master-Arbeit zur Herstellung der Nanopartikel anleiten und helfen.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Eppe möchte ich herzlich danken für die angenehme Arbeitsatmosphäre und gute Kollegialität, für die interessanten fachlichen und auch fachfremden Diskussionen, die in den Kaffeepausen stattfanden, sowie den Lösungsansätzen bei allen möglichen Problemen. Ihr habt die Zeit häufig verkürzt und die Zeit zu einer lustigen Zeit in meinem Leben gemacht, die ich nicht vergessen werde. Vor allem die gemeinsamen Abende (in der Dampfbrauerei Borbeck oder am Grill) werde ich in guter Erinnerung behalten. Zudem möchte ich mich für die Unterstützung bedanken – vor allem an Tagen, wo es mal nicht so laufen wollte, wie es sollte. Besonderer Dank gilt hier vor allem meinen Laborpartnern Dr. Sven Range, Dr. Katrin Wallat sowie Mathis Nitschke, die mich an nicht so guten Tagen immer wieder aufgebaut haben und hilfreiche Tipps hatten.

Vor allem möchte ich Frau Dr. Kateryna Loza danken für die Anfertigung der meisten REM- sowie TEM-Aufnahmen in dieser Arbeit. Zudem möchte ich ihr für die stetig neuen Anstöße in der Partikelsynthese danken. Frau Viktoria Grasmik, Frau Ursula Giebel sowie Herrn Smail Boukercha möchte ich ebenfalls für die Anfertigungen zahlreicher REM-Aufnahmen danken.

Herrn Dr. Oleg Prymak möchte ich für die Anfertigung der *Rietveld*-Verfeinerungen und für die Hilfestellung bei Problemen mit der Röntgenpulverdiffraktometrie danken. Danke sagen möchte ich auch Herrn Jürgen Gündel-Graber (†), Herrn Alexander Rostek sowie Herrn Kevin Pappert für die Anfertigung der Röntgenpulverdiffraktogramme.

Frau Brigitte Dietz und Frau Monika Rehländer möchte ich für die Unterstützung im Grundpraktikum Allgemeine Chemie danken und für das Vertrauen, dass ich zusammen mit meiner Kollegin Frau Alwina Lübke die organisatorische Leitung eines Praktikums übernehmen durfte. Dies hat neue und interessante Einblicke „hinter die Kulissen“ gewährt, und zudem konnte ich persönlich viel dazulernen und mich weiterentwickeln.

Herrn Dr. Oleg Prymak und Frau Sabine Bollmann möchte ich danken für die Unterstützung im AC-F-Praktikum sowie dessen Leitung. Ich konnte viel durch dieses Praktikum im Umgang mit Studierenden lernen.

Frau Veronika Hiltenkamp, Frau Kerstin Brauner sowie Herrn Robin Meya möchte ich für die Anfertigung der zahlreichen mikroanalytischen Daten danken.

Herrn Tim Unterschermann möchte ich danken für die Unterstützung in der Synthese in jeglicher Hinsicht. So konnte ich meine Fähigkeiten, die ich als spätere Führungskraft gebrauchen kann, verbessern.

Frau Sabine Kiefer möchte ich danken für die Hilfe bei allerlei möglichen organisatorischen Fragen und Problemen. Vor allem danken möchte ich Frau Carola Fischer für die Hilfestellung bei allerlei technischen Problemen, und für die unkomplizierten Lösungsansätze bei allerlei anderen Problemen.

Meiner Familie und meinen Freunden möchte ich einen besonderen Dank aussprechen. Ohne die Unterstützung und die Motivation wäre ich wohl nicht so weit gekommen. Vor allem meine Mutter und meine Schwester haben mich seit Anfang des Studiums begleitet und mir dieses erst ermöglicht. Das Beste kommt zum Schluss: Zuletzt danke ich meinem (mittlerweile) Ehemann Kevin Daumann für die

Hilfestellung bei Problemen, den Rückhalt an nicht so guten Tagen (oder Wochen) und für die interessanten und aufschlussreichen Diskussionen beim Abendessen.